

Efeito de substituintes em heterociclos azotados: um estudo de energética molecular

Tânia Micaela Trigo de Carvalho

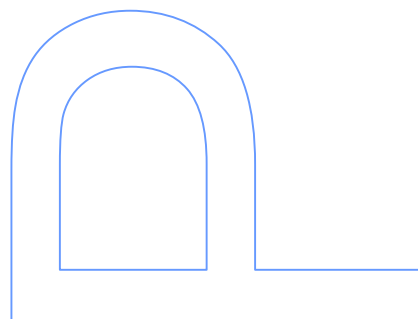
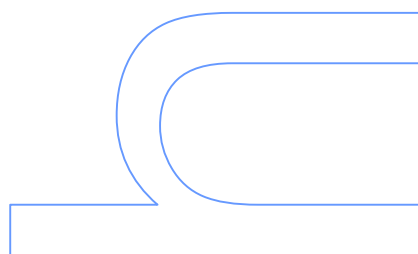
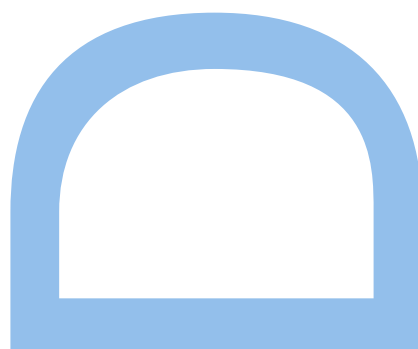
Doutoramento em Química
Departamento de Química e Bioquímica
2016

Orientador

Maria das Dores Melo da Cruz Ribeiro da Silva
Professora Associada do Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Luísa Maria Palermo de Faria Amaral
Investigadora do Laboratório Associado REQUIMTE
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto



*“The difficulties and struggles of
today are but the price we must pay
for the accomplishments and
victories of tomorrow.”*

William J. H. Boetcker

*Às pessoas mais importantes da minha vida:
os meus Pais e o David*

Resumo

Neste trabalho realizou-se o estudo termoquímico experimental de dezanove compostos derivados do indole, imidazole e triazole. De forma a complementar o estudo experimental, foi efetuado o estudo termoquímico computacional de quarenta e cinco compostos, incluindo os compostos estudados experimentalmente e alargado a isómeros dos mesmos.

As entalpias molares de formação padrão ($p^\circ = 0.1$ MPa), no estado condensado, foram calculadas a partir das energias mássicas de combustão padrão, à temperatura de 298.15 K, obtidas por calorimetria de combustão em bomba estática. As entalpias molares de vaporização e de sublimação padrão foram determinadas recorrendo à microcalorimetria Calvet e/ou ao método de efusão de Knudsen. Foram determinadas temperaturas e entalpias de fusão, para alguns dos compostos estudados, nomeadamente para os que foram estudados pelo método de efusão de Knudsen. As entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, foram determinadas a partir das entalpias molares de formação padrão, no estado condensado, e das respetivas entalpias molares de vaporização padrão (compostos líquidos) ou sublimação (compostos sólidos).

Com base em estudos computacionais, foram estimadas as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, para os compostos estudados experimentalmente, recorrendo aos métodos G3 ou G3(MP2). O estudo computacional foi desenvolvido para diversos compostos afins para suportar a discussão de resultados.

Os resultados obtidos permitiram avaliar e comparar o efeito entálpico devido à presença de diferentes grupos substituintes em compostos heterocíclicos semelhantes, permitindo o estabelecimento de relações entre a energética e a estrutura molecular. Estes valores foram também comparados com as estimativas obtidas computacionalmente, tendo-se verificado uma boa concordância entre os valores experimentais e teóricos, o que constitui uma forma de validar as metodologias computacionais consideradas.

Palavras-chave: Termoquímica, Derivados do indole, Derivados do imidazole, Derivados do triazole, Energia de combustão, Entalpia de vaporização, Entalpia de sublimação, Entalpia de formação, Entalpia de fusão, Método G3(MP2), Método G3.

Abstract

In this work, a thermochemical study of nineteen compounds (derivatives from indole, imidazole and triazole) was made. In order to complement the experimental study, computational studies of forty five compounds were made, including the ones experimentally studied and several of their isomers.

Standard molar enthalpies of formation, in the condensed state, were calculated from the standard massic energies of combustion, at 298.15 K, which were obtained by combustion calorimetry in static bomb. Standard molar enthalpies of vaporization and sublimation were determined using Calvet microcalorimetry and/or Knudsen effusion method. Fusion temperatures and fusion enthalpies were determined for some of the compounds studied, namely for the ones studied using the Knudsen effusion method. Standard molar enthalpies of formation, in the gaseous state, at $T = 298.15$ K, were determined from the standard molar enthalpies of formation in the condensed state and the respective standard molar enthalpies of vaporization (liquid compounds) and sublimation (solid compounds).

The standard molar enthalpies of formation, in the gaseous state, of the compounds studied experimentally, were also estimated by computational studies, using the G3 or G3(MP2) methods. The computational study was also extended to other related compounds in order to support the discussion of the results.

The obtained results allowed the evaluation and comparison of the enthalpic contribution due to the presence of different substituent groups in similar heterocyclic compounds, as well as the establishment of relations between energetics and molecular structure.

The agreement between the theoretical and the experimental values is good which confers a validation of the computational methodologies considered.

Key Words: Thermochemistry, Indole Derivatives, Imidazole Derivatives, Triazole Derivatives, Energy of combustion, Enthalpy of vaporization, Enthalpy of sublimation, Enthalpy of formation, Enthalpy of fusion, G3(MP2) method, G3 method.

Agradecimentos

À minha orientadora, Professora Doutora Maria das Dores Ribeiro da Silva, agradeço sinceramente a oportunidade que me concedeu ao aceitar-me como aluna de doutoramento. Agradeço todos os conhecimentos que me transmitiu, o seu constante apoio, a sua disponibilidade, todas as conversas de foro pessoal e científico, a sua paciência e amizade. Muito Obrigada!

À minha coorientadora, Doutora Luísa Amaral, agradeço tudo o que me ensinou, os conselhos, a confiança demonstrada, o apoio, a amizade e as inúmeras discussões científicas. Obrigada pela tua paciência e preciosa ajuda durante estes quatro anos.

Ao Professor Doutor Victor Morais agradeço a sua disponibilidade e interesse, além do seu inestimável apoio para o avanço dos cálculos computacionais que muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Doutor Manuel Ribeiro da Silva expresso o meu agradecimento pelo facto de me ter dado a oportunidade de realizar este trabalho no Laboratório de Termoquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

À Professora Doutora Maria Agostinha Matos e ao Professor Doutor João Monte agradeço os conhecimentos transmitidos, a amizade e todos os momentos de boa disposição.

Ao Professor Doutor Luís Belchior Santos agradeço a sua disponibilidade para ajudar na resolução de problemas relacionados com o funcionamento dos aparelhos utilizados no desenvolvimento experimental deste trabalho.

Agradeço à Dr^a Ana Paula Carvalho o seu apoio e disponibilidade para solucionar os diversos problemas laboratoriais.

Ao Sr. Carlos Torres agradeço o apoio técnico prestado na resolução de problemas relativos aos diferentes aparelhos utilizados neste trabalho.

Às minhas colegas de trabalho, Ana Filipa Santos, Inês Rocha, Joana Cabral e Juliana Oliveira, agradeço a forma como me integraram, as opiniões científicas e amizade. Agradeço especialmente às minhas colegas e amigas Ana Luísa Ribeiro da Silva, Ana Rita Figueira e Vera Freitas, a total disponibilidade para me ajudarem, todas as ideias partilhadas, não só a nível científico mas também pessoal, o carinho manifestado, a amizade e todos os momentos de boa disposição. Foi um privilégio trabalhar com vocês.

A todos os membros do Grupo de Termodinâmica Molecular e Supramolecular, expresso a minha gratidão pela simpatia e disponibilidade demonstradas.

Agradeço a todos os meus amigos, em particular ao José Filipe Barbosa e ao Victor Correia da Silva, pelos bons momentos e acompanhamento durante o desenvolvimento deste trabalho. Para a Lídia Guimarães um obrigada muito especial por todos os conselhos, amizade, preocupação e carinho manifestado.

Aos meus queridos primos, Sara e Zé Henrique, agradeço todos os momentos de boa disposição, apoio e amizade ao longo destes anos. Obrigada por tudo o que fizeram por mim.

Finalmente agradeço profundamente ao David e aos meus Pais, as pessoas mais importantes da minha vida.

Obrigada David pela tua infundável paciência, pelo teu apoio incansável, por todas as vezes que me fizeste sorrir nos momentos menos fáceis, pelo o carinho, pelo amor, pela tua permanente preocupação, por me ajudares em diversas situações, pelos teus conselhos e por sempre me fazeres acreditar que seria capaz. Obrigada por fazeres parte da minha vida, é um enorme orgulho ser tua namorada.

Obrigada meus queridos Pais pela forma como me educaram, por todos os sacrifícios que fizeram por mim, por me apoiarem incondicionalmente, pela constante preocupação e por acreditarem nas minhas capacidades. Vocês fizeram de mim a pessoa que sou hoje, estarei eternamente grata pelo vosso amor e dedicação. Tenho muito orgulho em ser vossa filha.

Muito Obrigada Pai, Mãe e David, esta tese é para vocês.

Índice Geral

| | |
|--|--------------|
| Resumo..... | V |
| Abstract | VII |
| Agradecimentos | IX |
| Índice de Tabelas | XVII |
| Índice de Figuras..... | XXVII |
| Símbolos e Abreviaturas | XXXI |
| 1. Introdução | 3 |
| 1.1. Âmbito do trabalho..... | 4 |
| 1.2. Parâmetros termodinâmicos. Revisão da literatura..... | 6 |
| 1.2.1. Indole e derivados | 6 |
| 1.2.2. Imidazole e derivados..... | 11 |
| 1.2.3. Triazole e derivados | 18 |
| 1.3. Compostos estudados | 21 |
| 1.4. Notas complementares | 26 |
| Referências | 28 |
| 2. Técnicas Experimentais | 35 |
| 2.1. Purificação e análise de pureza..... | 36 |
| 2.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento | 40 |
| 2.2.1. Generalidades | 40 |
| 2.2.2. Condições experimentais | 41 |
| 2.2.3. Análise de uma curva típica de DSC | 42 |
| 2.2.4. Calibração | 43 |
| 2.2.5. Entalpia molar de fusão padrão | 44 |
| 2.2.6. Intervalo de incerteza | 44 |
| 2.3. Calorimetria de Combustão em Bomba Estática..... | 46 |
| 2.3.1. Descrição do calorímetro de combustão..... | 47 |
| 2.3.2. Procedimento experimental | 49 |
| 2.3.3. Auxiliares de combustão..... | 52 |
| 2.3.4. Cálculo da variação de temperatura (ΔT_{ad}) | 52 |
| 2.3.5. Calibração do sistema calorimétrico | 55 |
| 2.3.6. Energia de combustão padrão..... | 59 |
| 2.3.7. Entalpia molar de formação padrão, no estado condensado | 62 |
| 2.3.8. Intervalo de incerteza | 63 |
| 2.4. Microcalorimetria Calvet | 65 |
| 2.4.1. Descrição do microcalorímetro | 66 |

| | |
|---|------------|
| 2.4.2. Procedimento experimental..... | 69 |
| 2.4.3. Calibração do microcalorímetro..... | 69 |
| 2.4.4. Entalpia molar de transição de fase padrão..... | 72 |
| 2.4.5. Intervalo de incerteza | 76 |
| 2.5. Método de efusão de Knudsen..... | 78 |
| 2.5.1. Descrição do aparelho de efusão de Knudsen | 78 |
| 2.5.2. Procedimento experimental..... | 83 |
| 2.5.3. Equação de Clausius-Clapeyron | 84 |
| 2.5.4. Equação de Knudsen | 86 |
| 2.5.5. Entalpia molar de sublimação padrão..... | 89 |
| 2.5.6. Entropia molar de sublimação padrão | 92 |
| 2.5.7. Energia de Gibbs molar de sublimação padrão | 93 |
| Referências..... | 95 |
| 3. Química Computacional..... | 101 |
| 3.1. Métodos <i>ab initio</i> | 102 |
| 3.1.1. Equação de Schrödinger | 102 |
| 3.1.2. Aproximação de Born-Oppenheimer | 103 |
| 3.1.3. Método de Hartree-Fock..... | 104 |
| 3.1.4. Conjuntos de funções de base | 107 |
| 3.1.5. Correlação eletrónica | 109 |
| 3.1.6. Métodos Pós-Hartree-Fock | 109 |
| 3.2. Teoria do funcional de densidade..... | 112 |
| 3.3. Métodos compósitos..... | 114 |
| 3.4. Cálculos efetuados..... | 115 |
| 3.4.1. Otimização de geometria..... | 115 |
| 3.4.2. Frequências vibracionais..... | 116 |
| 3.4.3. Energia e entalpia de reação..... | 117 |
| 3.4.4. Estimativa de entalpias de formação padrão, no estado gasoso | 118 |
| 3.4.5. Aromaticidade | 120 |
| Referências..... | 122 |
| 4. Resultados | 127 |
| 4.1. Indoles..... | 130 |
| 4.1.1. 1-Etil-2-R-indole (R = H; CH ₃) | 130 |
| 4.1.1.1. Conformações mais estáveis..... | 130 |
| 4.1.1.2. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado..... | 132 |
| 4.1.1.3. Determinação da entalpia molar de vaporização padrão | 132 |

| | |
|---|-----|
| 4.1.1.4. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso | 134 |
| 4.1.1.5. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso.. | 134 |
| 4.1.2. 1-R-2-fenilindole (R = H; CH ₃ ; C ₂ H ₅) | 138 |
| 4.1.2.1. Conformações mais estáveis | 138 |
| 4.1.2.2. Determinação da temperatura e entalpia molar de fusão padrão | 139 |
| 4.1.2.3. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado | 140 |
| 4.1.2.4. Determinação da entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão | 144 |
| 4.1.2.5. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso | 149 |
| 4.1.2.6. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso.. | 149 |
| 4.1.3. Ácidos indole carboxílicos | 157 |
| 4.1.3.1. Conformações mais estáveis | 157 |
| 4.1.3.2. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado | 158 |
| 4.1.3.3. Determinação da entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão | 162 |
| 4.1.3.4. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso | 166 |
| 4.1.3.5. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso.. | 167 |
| 4.1.4. Indole carbaldeídos | 181 |
| 4.1.4.1. Conformações mais estáveis | 181 |
| 4.1.4.2. Determinação da temperatura e entalpia molar de fusão padrão | 182 |
| 4.1.4.3. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado | 183 |
| 4.1.4.4. Determinação da entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão | 186 |
| 4.1.4.5. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso | 191 |
| 4.1.4.6. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso.. | 191 |
| 4.1.5. Indole carboxilatos..... | 205 |
| 4.1.5.1. Conformações mais estáveis | 205 |
| 4.1.5.2. Determinação da temperatura e entalpia molar de fusão padrão | 206 |
| 4.1.5.3. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado | 207 |

| | |
|--|-----|
| 4.1.5.4. Determinação da entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão | 210 |
| 4.1.5.5. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso | 213 |
| 4.1.5.6. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso . | 214 |
| 4.1.6. Indole-R-metanol e indole-R-etanol (R = 2; 3)..... | 226 |
| 4.1.6.1. Conformações mais estáveis | 226 |
| 4.1.6.2. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado..... | 226 |
| 4.1.6.3. Determinação da entalpia molar de sublimação padrão | 228 |
| 4.1.6.4. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso | 229 |
| 4.1.6.5. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso . | 229 |
| 4.2. Imidazoles | 237 |
| 4.2.1. 2-R-imidazole, 4-R-imidazole e 4-R-2-fenilimidazole (R = CH ₃ ; C ₂ H ₅)..... | 237 |
| 4.2.1.1. Conformações mais estáveis | 237 |
| 4.2.1.2. Determinação da entalpia molar de sublimação padrão do 4-metilimidazole..... | 238 |
| 4.2.1.3. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso . | 240 |
| 4.2.2. Cianoimidazoles e dicianoimidazoles | 249 |
| 4.2.2.1. Conformações mais estáveis | 249 |
| 4.2.2.2. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado..... | 251 |
| 4.2.2.3. Desvios químicos independentes: breve comentário | 251 |
| 4.2.2.4. Determinação da composição conformacional..... | 252 |
| 4.2.2.5. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso . | 252 |
| 4.2.3. Nitroimidazoles..... | 267 |
| 4.2.3.1. Conformações mais estáveis | 267 |
| 4.2.3.2. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado..... | 267 |
| 4.2.3.3. Determinação da entalpia molar de sublimação padrão | 269 |
| 4.2.3.4. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso | 270 |
| 4.2.3.6. Determinação da composição conformacional..... | 271 |
| 4.2.3.7. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso . | 271 |
| 4.3. Triazoles..... | 277 |
| 4.3.1. 1-Amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole e 4-amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triazole..... | 277 |

| | |
|--|------------|
| 4.3.1.1. Conformações mais estáveis | 277 |
| 4.3.1.2. Determinação da entalpia molar de sublimação padrão..... | 278 |
| 4.3.1.3. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso.. | 279 |
| 4.3.2. 3-, 5-Amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | 282 |
| 4.3.2.1. Conformações mais estáveis | 282 |
| 4.3.2.2. Determinação da temperatura e entalpia molar de fusão padrão | 282 |
| 4.3.2.3. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado | 283 |
| 4.3.2.4. Determinação da entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão | 286 |
| 4.3.2.5. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso | 290 |
| 4.3.2.6. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso.. | 290 |
| Referências | 295 |
| 5. Discussão dos Resultados..... | 299 |
| 5.1. Indoles..... | 300 |
| 5.1.1. 1-Etil-2-R-indole (R = H; CH ₃) | 300 |
| 5.1.2. 1-R-2-fenilindole (R = H; CH ₃ ; C ₂ H ₅) | 302 |
| 5.1.3. Ácidos indole carboxílicos | 304 |
| 5.1.4. Indole carbaldeídos | 307 |
| 5.1.5. Indole carboxilatos..... | 311 |
| 5.1.6. Indole-R-metanol e indole-R-etanol (R = 2; 3)..... | 314 |
| 5.2. Imidazoles | 318 |
| 5.2.1. 2-R-imidazole, 4-R-imidazole e 4-R-2-fenilimidazole (R = CH ₃ ; C ₂ H ₅) | 318 |
| 5.2.2. Cianoimidazoles e dicianoimidazoles | 321 |
| 5.2.3. Nitroimidazoles | 324 |
| 5.3. Triazoles..... | 327 |
| 5.3.1. 1-Amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole e 4-amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triazole..... | 327 |
| 5.3.2. 3-, 5-Amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | 328 |
| Referências | 331 |
| Anexos | 337 |
| A1. Constantes de calibração do microcalorímetro Calvet | 337 |
| A2. Capacidades caloríficas molares padrão, a pressão constante, em fase gasosa, dos compostos, para diferentes temperaturas | 340 |
| A3. Entalpias calculadas pelos métodos B3LYP, G3 e G3(MP2) | 343 |
| Referências | 351 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|-----|
| Tabela 1.1. Valores da literatura de entalpias molares de combustão e de formação padrão e entalpias molares de transição de fase para o indole e derivados, a 298.15 K. | 10 |
| Tabela 1.2. Valores da literatura de entalpias molares de combustão e de formação padrão e entalpias molares de transição de fase para o imidazole e derivados, a 298.15 K | 14 |
| Tabela 1.3. Valores da literatura de entalpias molares de combustão e de formação padrão e entalpias molares de transição de fase para o triazole e derivados, a 298.15 K | 19 |
| Tabela 1.4. Características gerais dos compostos estudados | 21 |
| Tabela 2.1. Origem, purificação e análise de pureza dos compostos estudados | 37 |
| Tabela 2.2. Temperaturas de fusão e ebulição | 38 |
| Tabela 2.3. Temperaturas e entalpias molares de sublimação ou vaporização padrão das substâncias recomendadas como calibrantes | 71 |
| Tabela 2.4. Características dos orifícios das células de efusão | 82 |
| Tabela 4.1. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do 1-etil-2-metilindole, a $T = 298.15$ K | 131 |
| Tabela 4.2. Energia molar de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), $\Delta_c U_m^0(l)$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(l)$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(l)$, no estado condensado, a $T = 298.15$ K, para o 1-etil-2-metilindole. | 132 |
| Tabela 4.3. Entalpia molar de vaporização padrão, $\Delta_l^g H_m^0$, do 1-etil-2-metilindole, a $T = 298.15$ K. | 133 |
| Tabela 4.4. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados condensado e gasoso, e da entalpia molar de vaporização padrão, a $T = 298.15$ K, para o 1-etil-2-metilindole | 134 |
| Tabela 4.5. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 1-etilindole, a $T = 298.15$ K | 135 |
| Tabela 4.6. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 1-etilindole, a $T = 298.15$ K | 136 |
| Tabela 4.7. Temperatura e entalpia molar de fusão do 2-fenilindole | 139 |
| Tabela 4.8. Temperatura e entalpia molar de fusão do 1-metil-2-fenilindole | 139 |
| Tabela 4.9. Temperatura e entalpia molar de fusão do 1-etil-2-fenilindole | 140 |
| Tabela 4.10. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do 2-fenilindole, a $T = 298.15$ K. | 141 |

Tabela 4.11. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do 1-metil-2-fenilindole, a $T = 298.15$ K..... 142

Tabela 4.12. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do 1-etil-2-fenilindole, a $T = 298.15$ K..... 143

Tabela 4.13. Energia molar de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), $\Delta_c U_m^0(\text{cr})$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(\text{cr})$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(\text{cr})$, no estado condensado, a $T = 298.15$ K, para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole 144

Tabela 4.14. Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole 144

Tabela 4.15. Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = a - b\left(\frac{\text{K}}{T}\right)$ para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole 147

Tabela 4.16. Valores das entalpias, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$ entropias, $\Delta_{\text{cr}}^g S_m^0$, energias de Gibbs, $\Delta_{\text{cr}}^g G_m^0$, molares de sublimação padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) e das pressões de vapor, p , a $T = 298.15$ K, para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole 148

Tabela 4.17. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso, e da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole 149

Tabela 4.18. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2-fenilindole, a $T = 298.15$ K 150

Tabela 4.19. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 1-metil-2-fenilindole, a $T = 298.15$ K 152

Tabela 4.20. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 1-etil-2-fenilindole, a $T = 298.15$ K 154

Tabela 4.21. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do ácido indole-2-carboxílico, a $T = 298.15$ K. 159

Tabela 4.22. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do ácido indole-3-carboxílico, a $T = 298.15$ K. 160

Tabela 4.23. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do ácido 1-metilindole-3-carboxílico, a $T = 298.15$ K. 161

Tabela 4.24. Energia molar de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), $\Delta_c U_m^0(\text{cr})$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(\text{cr})$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(\text{cr})$, no estado condensado, a $T = 298.15$ K, para o ácido indole-2-carboxílico, ácido indole-3-carboxílico e ácido 1-metilindole-3-carboxílico 162

Tabela 4.25. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$, do ácido indole-3-carboxílico, a $T = 298.15$ K..... 163

Tabela 4.26. Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen para o ácido 1-metilindole-3-carboxílico 164

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.27. Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = a - b\left(\frac{\text{K}}{T}\right)$ para o ácido 1-metilindole-3-carboxílico | 165 |
| Tabela 4.28. Valores da entalpia, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$, entropias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}$, energias de Gibbs, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$, molares de sublimação padrão ($p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$), e pressão de vapor, p , a $T = 298.15 \text{ K}$, para o ácido 1-metilindole-3-carboxílico | 166 |
| Tabela 4.29. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso, e da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o ácido indole-2-carboxílico, ácido indole-3-carboxílico e ácido 1-metilindole-3-carboxílico..... | 166 |
| Tabela 4.30. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}$, no estado gasoso, para o ácido indole-2-carboxílico, a $T = 298.15 \text{ K}$ | 168 |
| Tabela 4.31. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}$, no estado gasoso, para o ácido 1-metilindole-2-carboxílico, a $T = 298.15 \text{ K}$ | 170 |
| Tabela 4.32. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}$, no estado gasoso, para o ácido 3-metilindole-2-carboxílico, a $T = 298.15 \text{ K}$ | 172 |
| Tabela 4.33. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}$, no estado gasoso, para o ácido indole-3-carboxílico, a $T = 298.15 \text{ K}$ | 174 |
| Tabela 4.34. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}$, no estado gasoso, para o ácido 1-metilindole-3-carboxílico, a $T = 298.15 \text{ K}$ | 176 |
| Tabela 4.35. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}$, no estado gasoso, para o ácido 2-metilindole-3-carboxílico, a $T = 298.15 \text{ K}$ | 179 |
| Tabela 4.36. Temperatura e entalpia molar de fusão do indole-3-carbaldeído | 182 |
| Tabela 4.37. Temperatura e entalpia molar de fusão do 2-metilindole-3-carbaldeído. | 182 |
| Tabela 4.38. Energia molar de combustão padrão ($p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$), $\Delta_{\text{c}}U_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr})$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr})$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr})$, no estado condensado, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o indole-3-carbaldeído e 2-metilindole-3-carbaldeído | 183 |
| Tabela 4.39. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$) do indole-3-carbaldeído, a $T = 298.15 \text{ K}$ | 184 |
| Tabela 4.40. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$) do 2-metilindole-3-carbaldeído, a $T = 298.15 \text{ K}$ | 185 |
| Tabela 4.41. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$, do indole-3-carbaldeído, a $T = 298.15 \text{ K}$ | 187 |

Tabela 4.42. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$, do 1-metilindole-3-carbaldeído, a $T = 298.15 \text{ K}$ 187

Tabela 4.43. Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen para o indole-3-carbaldeído 188

Tabela 4.44. Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen para o 2-metilindole-3-carbaldeído 189

Tabela 4.45. Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = a - b\left(\frac{\text{K}}{T}\right)$ para o indole-3-carbaldeído e 2-metilindole-3-carbaldeído 190

Tabela 4.46. Valores das entalpias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$, entropias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}$, energias de Gibbs, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$, molares de sublimação padrão ($p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$), e pressões de vapor, p , a $T = 298.15 \text{ K}$, para o indole-3-carbaldeído e 2-metilindole-3-carbaldeído 191

Tabela 4.47. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso, e da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o indole-3-carbaldeído, 1-metilindole-3-carbaldeído e 2-metilindole-3-carbaldeído 191

Tabela 4.48. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}$, no estado gasoso, para o indole-2-carbaldeído, a $T = 298.15 \text{ K}$ 193

Tabela 4.49. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}$, no estado gasoso, para o 1-metilindole-2-carbaldeído, a $T = 298.15 \text{ K}$ 195

Tabela 4.50. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}$, no estado gasoso, para o 3-metilindole-2-carbaldeído, a $T = 298.15 \text{ K}$ 197

Tabela 4.51. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}$, no estado gasoso, para o indole-3-carbaldeído, a $T = 298.15 \text{ K}$ 199

Tabela 4.52. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}$, no estado gasoso, para o 1-metilindole-3-carbaldeído, a $T = 298.15 \text{ K}$ 201

Tabela 4.53. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\circ}$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}$, no estado gasoso, para o 2-metilindole-3-carbaldeído, a $T = 298.15 \text{ K}$ 203

Tabela 4.54. Temperatura e entalpia molar de fusão do indole-2-carboxilato de etilo. 206

Tabela 4.55. Temperatura e entalpia molar de fusão do indole-3-carboxilato de metilo 206

Tabela 4.56. Energia molar de combustão padrão ($p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$), $\Delta_{\text{c}}U_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr})$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr})$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr})$ no estado condensado, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o indole-2-carboxilato de etilo e indole-3-carboxilato de metilo 207

Tabela 4.57. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$) do indole-2-carboxilato de etilo, a $T = 298.15 \text{ K}$... 208

Tabela 4.58. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do indole-3-carboxilato de metilo, a $T = 298.15$ K. 209

Tabela 4.59. Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen para o indole-2-carboxilato de etilo 210

Tabela 4.60. Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen para o indole-3-carboxilato de metilo 211

Tabela 4.61. Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = a - b\left(\frac{K}{T}\right)$ para o indole-2-carboxilato de etilo e indole-3-carboxilato de metilo..... 212

Tabela 4.62. Valores das entalpias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$, entropias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^0$, energias de Gibbs, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^0$, molares de sublimação padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), e pressões de vapor, p , a $T = 298.15$ K, para o indole-2-carboxilato de etilo e indole-3-carboxilato de metilo..... 213

Tabela 4.63. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso, e da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, para o indole-2-carboxilato de etilo e indole-3-carboxilato de metilo 213

Tabela 4.64. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^0$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^0$, no estado gasoso, para o indole-2-carboxilato de metilo, a $T = 298.15$ K 215

Tabela 4.65. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^0$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^0$, no estado gasoso, para o indole-3-carboxilato de metilo, a $T = 298.15$ K 217

Tabela 4.66. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^0$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^0$, no estado gasoso, para o indole-2-carboxilato de etilo, a $T = 298.15$ K 220

Tabela 4.67. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^0$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^0$, no estado gasoso, para o indole-3-carboxilato de etilo, a $T = 298.15$ K 223

Tabela 4.68. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do indole-3-etanol, a $T = 298.15$ K 227

Tabela 4.69. Energia molar de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), $\Delta_{\text{c}}U_{\text{m}}^0(\text{cr})$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^0(\text{cr})$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^0(\text{cr})$, no estado condensado, a $T = 298.15$ K, para o indole-3-etanol 228

Tabela 4.70. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$, do indole-3-etanol, a $T = 298.15$ K..... 229

Tabela 4.71. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso, e da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, para o indole-3-etanol 229

Tabela 4.72. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^0$, e de formação, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^0$, no estado gasoso, para o indole-2-metanol, a $T = 298.15$ K 231

Tabela 4.73. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o indole-3-metanol, a $T = 298.15$ K..... 232

Tabela 4.74. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o indole-2-etanol, a $T = 298.15$ K..... 234

Tabela 4.75. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o indole-3-etanol, a $T = 298.15$ K..... 235

Tabela 4.76. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{cr}^g H_m^0$, do 4-metilimidazole, a $T = 298.15$ K. 239

Tabela 4.77. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2-metilimidazole, a $T = 298.15$ K..... 241

Tabela 4.78. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2-etilimidazole, a $T = 298.15$ K..... 242

Tabela 4.79. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4-metilimidazole, a $T = 298.15$ K..... 243

Tabela 4.80. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4-etilimidazole, a $T = 298.15$ K..... 244

Tabela 4.81. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4-metil-2-fenilimidazole, a $T = 298.15$ K.. 245

Tabela 4.82. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4-etil-2-fenilimidazole, a $T = 298.15$ K..... 247

Tabela 4.83. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do 4,5-dicianoimidazole, a $T = 298.15$ K..... 250

Tabela 4.84. Energia molar de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), $\Delta_c U_m^0(\text{cr})$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(\text{cr})$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(\text{cr})$, no estado condensado, a $T = 298.15$ K, para o 4,5-dicianoimidazole 251

Tabela 4.85. Desvios químicos indepentos: componentes isotrópicas e fora do plano, em p.p.m., para o imidazole, 2-cianoimidazole, 4-cianoimidazole, 5-cianoimidazole, 2,4-dicianoimidazole, 2,5-dicianoimidazole e 4,5-dicianoimidazole. 252

Tabela 4.86. Entalpias, $H_{298.15\text{ K}}^0$, e entropias, $S_{298.15\text{ K}}^0$, molares padrão absolutas obtidas com o método G3 para o 4- e 5-cianoimidazole, e as correspondentes entalpias, $\Delta_f H_m^0(\text{g})$, entropias, $\Delta_f S_m^0(\text{g})$, e energias Gibbs, $\Delta_f G_m^0(\text{g})$, molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, e a respetiva composição conformacional, χ_i 253

Tabela 4.87. Entalpias, $H_{298.15\text{ K}}^0$, e entropias, $S_{298.15\text{ K}}^0$, molares padrão absolutas obtidas com o método G3 para o 2,4- e 2,5-dicianoimidazole, e as correspondentes entalpias, $\Delta_f H_m^0(\text{g})$, entropias, $\Delta_f S_m^0(\text{g})$, e energias Gibbs, $\Delta_f G_m^0(\text{g})$, molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, e a respetiva composição conformacional, χ_i 254

Tabela 4.88. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2-cianoimidazole, a $T = 298.15$ K..... 255

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.89. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4-cianoimidazole, a $T = 298.15$ K..... | 256 |
| Tabela 4.90. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 5-cianoimidazole, a $T = 298.15$ K..... | 258 |
| Tabela 4.91. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2,4-dicianoimidazole, a $T = 298.15$ K | 259 |
| Tabela 4.92. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2,5-dicianoimidazole, a $T = 298.15$ K | 262 |
| Tabela 4.93. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4,5-dicianoimidazole, a $T = 298.15$ K | 264 |
| Tabela 4.94. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do 4-nitroimidazole, a $T = 298.15$ K..... | 268 |
| Tabela 4.95. Energia molar de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), $\Delta_c U_m^0(\text{cr})$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(\text{cr})$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(\text{cr})$, no estado condensado, a $T = 298.15$ K, para o 4-nitroimidazole | 269 |
| Tabela 4.96. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$, do 4-nitroimidazole, a $T = 298.15$ K..... | 270 |
| Tabela 4.97. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso, e da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, para o 4-nitroimidazole | 270 |
| Tabela 4.98. Entalpias, $H_{298.15 \text{ K}}^0$, e entropias, $S_{298.15 \text{ K}}^0$, molares padrão absolutas obtidas com o método G3 para o 4- e 5-nitroimidazole, e as correspondentes entalpias, $\Delta_f H_m^0(\text{g})$, entropias, $\Delta_f S_m^0(\text{g})$, e energias Gibbs, $\Delta_f G_m^0(\text{g})$, molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, e a respetiva composição conformacional, χ_i | 272 |
| Tabela 4.99. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2-nitroimidazole, a $T = 298.15$ K..... | 273 |
| Tabela 4.100. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4-nitroimidazole, a $T = 298.15$ K..... | 274 |
| Tabela 4.101. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 5-nitroimidazole, a $T = 298.15$ K..... | 276 |
| Tabela 4.102. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$, do 4-amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K..... | 278 |
| Tabela 4.103. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 1-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K | 280 |
| Tabela 4.104. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4-amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K | 281 |
| Tabela 4.105. Temperatura e entalpia molar de fusão do 3-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole. . | 283 |

Tabela 4.106. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K 284

Tabela 4.107. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K. 285

Tabela 4.108. Energias molares de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), $\Delta_c U_m^0(\text{cr})$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(\text{cr})$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(\text{cr})$, no estado condensado, a $T = 298.15$ K, para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole 286

Tabela 4.109. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$, do 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K 287

Tabela 4.110. Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen para o 3-amino-1*H*-triazole 288

Tabela 4.111. Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = a - b\left(\frac{K}{T}\right)$ para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole 289

Tabela 4.112. Valores da entalpia, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$, entropias, $\Delta_{\text{cr}}^g S_m^0$, energias de Gibbs, $\Delta_{\text{cr}}^g G_m^0$, molar de sublimação padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), e pressão de vapor, p , a $T = 298.15$ K, para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole..... 290

Tabela 4.113. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso, e da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole 290

Tabela 4.114. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K 292

Tabela 4.115. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 5-amino-1*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K 293

Tabela 4.116. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K 294

Tabela 5.1. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para o 1-etil-2-metilindole e 1-etilindole 300

Tabela 5.2. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole..... 303

Tabela 5.3. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para os ácidos indole carboxílicos estudados 305

Tabela 5.4. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para os indole carbaldeídos 308

| | |
|---|-----|
| Tabela 5.5. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para o indole-2-carboxilato de metilo, indole-3-carboxilato de metilo, indole-2-carboxilato de etilo e indole-3-carboxilato de etilo | 313 |
| Tabela 5.6. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para o indole-2-metanol, indole-3-metanol, indole-2-etanol e indole-3-etanol | 315 |
| Tabela 5.7. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais para o 2-metilimidazole, 4-metilimidazole, 2-etilimidazole, 4-etilimidazole, 4-metil-2-fenilimidazole e 4-etil-2-fenilimidazole | 318 |
| Tabela 5.8. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para os cianoimidazoles e dicianoimidazoles estudados..... | 322 |
| Tabela 5.9. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para o 2-nitroimidazole, 4-nitroimidazole e 5-nitroimidazole | 324 |
| Tabela 5.10. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, obtidos computacionalmente para o 1-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole e 4-amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triazole..... | 327 |
| Tabela 5.11. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para o 3-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole, 5-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | 329 |
| Tabela A1.1. Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 406.4$ K, determinada por sublimação do <i>n</i> -undecano..... | 337 |
| Tabela A1.2. Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 355.4$ K, determinada por sublimação do naftaleno | 337 |
| Tabela A1.3. Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 376.0$ K, determinada por sublimação do naftaleno | 338 |
| Tabela A1.4. Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 427.0$ K, determinada por sublimação do antraceno..... | 338 |
| Tabela A1.5. Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 447.6$ K, determinada por sublimação do antraceno..... | 338 |
| Tabela A1.6. Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 482.7$ K, determinada por sublimação do antraceno..... | 339 |
| Tabela A1.7. Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 487.6$ K, determinada por sublimação do antraceno..... | 339 |
| Tabela A2. Capacidades caloríficas molares padrão, a pressão constante, em fase gasosa, dos compostos, para diferentes temperaturas, determinadas pelos métodos G3 e G3(MP2), usando um fator de escala de 0.8929 | 340 |

Tabela A3. Valores de entalpias absolutas calculadas pelos métodos B3LYP, G3 e G3(MP2) e os respetivos valores experimentais de entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, para todos os compostos estudados e para as espécies auxiliares..... 343

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1. Fórmulas de estrutura básica dos compostos estudados | 4 |
| Figura 1.2. Fórmulas de estrutura dos compostos derivados do triazole que foram estudados recorrendo apenas a métodos computacionais | 23 |
| Figura 1.3. Fórmulas de estrutura dos compostos derivados do indole que foram estudados apenas por métodos computacionais..... | 24 |
| Figura 1.4. Fórmulas de estrutura dos compostos derivados do imidazole que foram estudados apenas por via computacional..... | 25 |
| Figura 2.1. Representação esquemática de um calorímetro diferencial de varrimento, de fluxo de calor..... | 42 |
| Figura 2.2. Representação esquemática de um calorímetro diferencial de varrimento, de compensação de potência..... | 43 |
| Figura 2.3. Representação esquemática de uma curva de análise térmica de um ensaio de DSC, por compensação de potência | 44 |
| Figura 2.4. Esquema da bomba estática de combustão | 50 |
| Figura 2.5. Representação esquemática do calorímetro de bomba estática | 50 |
| Figura 2.6. Tubo de absoção..... | 53 |
| Figura 2.7. Curva típica de temperatura em função do tempo, numa experiência de combustão | 55 |
| Figura 2.8. Ciclo termoquímico para a determinação do equivalente energético | 61 |
| Figura 2.9. Ciclo termoquímico para a determinação da energia de combustão padrão, aplicando as correções de Washburn..... | 63 |
| Figura 2.10. Esquema da ligação dos termopares em torno de cada célula calorimétrica | 67 |
| Figura 2.11. Representação esquemática do microcalorímetro Calvet | 69 |
| Figura 2.12. Esquema de uma das células calorimétricas do microcalorímetro Calvet e ampliações da célula calorimétrica e do topo do prolongamento da célula calorimétrica | 70 |
| Figura 2.13. Relação entre as entalpias de transição de fase a uma dada temperatura, para diferentes pressões..... | 75 |
| Figura 2.14. Curva típica obtida numa experiência de sublimação ou vaporização | 76 |
| Figura 2.15. Diagrama esquemático para o cálculo de entalpias molares de sublimação ou vaporização padrão, a $T = 298.15\text{ K}$ | 78 |
| Figura 2.16. Esquema geral da instalação de efusão de Knudsen | 81 |

| | |
|---|-----|
| Figura 2.17. Representação esquemática da câmara de sublimação..... | 82 |
| Figura 2.18. Representação esquemática da vista lateral de um forno | 83 |
| Figura 2.19. Representação esquemática de uma célula de efusão..... | 84 |
| Figura 2.20. Ciclo termodinâmico representativo da dependência da entalpia de sublimação com a pressão..... | 92 |
| Figura 2.21. Ciclo termodinâmico da dependência da entalpia de sublimação com a temperatura | 93 |
| Figura 4.1. Geometrias otimizadas do 1-etil-2-metilindole e do 1-etilindole | 130 |
| Figura 4.2. Geometrias otimizadas do 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole..... | 138 |
| Figura 4.3. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o 2-fenilindole para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g) | 146 |
| Figura 4.4. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o 1-metil-2-fenilindole para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g) | 146 |
| Figura 4.5. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o 1-etil-2-fenilindole para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g) | 147 |
| Figura 4.6. Geometrias otimizadas do ácido indole-2-carboxílico (<i>syn</i>), ácido indole-3-carboxílico (<i>anti</i>), ácido 1-metilindole-2-carboxílico (<i>syn</i>), ácido 1-metilindole-3-carboxílico (<i>anti</i>), ácido 3-metilindole-2-carboxílico (<i>syn</i>) e ácido 2-metilindole-3-carboxílico (<i>anti</i>)..... | 158 |
| Figura 4.7. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o ácido 1-metilindole-3-carboxílico para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g) | 165 |
| Figura 4.8. Geometrias otimizadas do indole-2-carbaldeído (<i>syn</i>), indole-3-carbaldeído (<i>anti</i>), 1-metilindole-2-carbaldeído (<i>syn</i>), 1-metilindole-3-carbaldeído (<i>anti</i>), 3-metilindole-2-carbaldeído (<i>syn</i>) e 2-metilindole-3-carbaldeído (<i>anti</i>) | 181 |
| Figura 4.9. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o indole-3-carbaldeído para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g) | 188 |
| Figura 4.10. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o 2-metilindole-3-carbaldeído para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g) | 189 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.11. Geometrias otimizadas do indole-2-carboxilato de metilo (<i>syn</i>), indole-2-carboxilato de etilo (<i>syn</i>), indole-3-carboxilato de metilo (<i>anti</i>) e indole-3-carboxilato de etilo (<i>syn</i>) | 205 |
| Figura 4.12. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o indole-2-carboxilato de etilo para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g) | 211 |
| Figura 4.13. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o indole-3-carboxilato de metilo para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g) | 212 |
| Figura 4.14. Geometrias otimizadas do indole-2-metanol, indole-2-etanol, indole-3-metanol e indole-3-etanol | 226 |
| Figura 4.15. Geometrias otimizadas do 2-metilimidazole, 4-metilimidazole, 2-etilimidazole, 4-etilimidazole, 4-metil-2-fenilimidazole e 4-etil-2-fenilimidazole | 238 |
| Figura 4.16. Geometrias otimizadas do 2-cianoimidazole, 4-cianoimidazole, 5-cianoimidazole, 2,4-dicianoimidazole, 2,5-dicianoimidazole e 4,5-dicianoimidazole | 249 |
| Figura 4.17. Geometrias otimizadas do 2-nitroimidazole, 4-nitroimidazole e 5-nitroimidazole | 267 |
| Figura 4.18. Geometrias otimizadas do 1-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole e 4-amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triazole | 277 |
| Figura 4.19. Geometrias otimizadas do 3-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole, 5-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1,2,4-triazole | 282 |
| Figura 4.20. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o 3-amino-1 <i>H</i> -indole-2-triazole para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g) | 289 |
| Figura 5.1. Incrementos entálpicos pela presença do grupo metilo na posição 2 do indole e do grupo etilo na posição 1 do 2-metilindole | 300 |
| Figura 5.2. Incrementos entálpicos para a “adição” dos grupos metilo ou etilo na posição 1 do indole e do 2-fenilindole..... | 303 |
| Figura 5.3. Incrementos entálpicos relativos à presença do grupo carboxilo nas posições 2 e 3 do tiofeno e do furano, e na posição 2 do pirrole e do 1-metilpirrole | 305 |
| Figura 5.4. Incrementos entálpicos relativos à introdução do grupo carboxilo no indole e 1-metilindole. Entalpia de isomerização ácido indole-2-carboxílico → ácido indole-3-carboxílico e ácido 1-metilindole-2-carboxílico → ácido 1-metilindole-3-carboxílico..... | 306 |
| Figura 5.5. Incrementos entálpicos relativos à presença do grupo carbaldeído na posição 3 do indole e do 2-metilindole..... | 309 |
| Figura 5.6. Incrementos entálpicos relativos à introdução do grupo –CHO nas posições 2 e 3 do tiofeno e do furano, e na posição 2 do pirrole e do 1-metilpirrole..... | 310 |

Figura 5.7. Estruturas de Lewis de ressonância mais importantes dos indoles carboxilatos..... 312

Figura 5.8. Incrementos entálpicos para a adição do grupo metileno na cadeia alifática no indole-2-carboxilato de alquilo e indole-3-carboxilato de alquilo. Entalpia de isomerização $2 \rightarrow 3$ para os indolecarboxilatos de alquilo 313

Figura 5.9. Incrementos entálpicos para a adição do grupo metileno na cadeia alifática no tiofeno-2-carboxilato de alquilo e pirrole-2-carboxilato de alquilo 314

Figura 5.10. Incrementos entálpicos relativos à “adição” do grupo $-\text{CH}_2-$ no indole-2-metanol e no indole-3-metanol. Entalpia de isomerização $2 \rightarrow 3$ para o indole metanol e para o indole etanol 315

Figura 5.11. Incrementos entálpicos relativos à introdução do grupo $-\text{CH}_2-$ no tiofeno-2-carboxilato e 2- e 3-tiofenoacetato de alquilo (alquilo = metilo ou etilo) 316

Figura 5.12. Incremento entálpico correspondente à introdução do grupo $-\text{CH}_2-$ no metanol..... 317

Figura 5.13. Incrementos entálpicos relativos à introdução do grupo $-\text{CH}_2-$ nas moléculas 2- e 4-metilimidazole e 4-metil-2-fenilimidazole e à introdução do grupo fenil nas moléculas 4-metil- e 4-etilimidazole. Entalpia de isomerização $2 \rightarrow 4$ para o metilimidazole e etilimidazole 319

Figura 5.14. Incrementos entálpicos relativos às transformações: 2-metilbenzimidazole \rightarrow 2-etilbenzimidazole e 2-fenilbenzimidazole \rightarrow 2-benzilbenzimidazole 320

Figura 5.15. Incrementos entálpicos relativos à presença do grupo fenilo no imidazole e no indole 321

Figura 5.16. Equilíbrio tautomérico: 4(5)-cianoimidazole e 2,4(2,5)-dicianoimidazole. 323

Figura 5.17. Equilíbrio tautomérico para o 4(5)-nitroimidazole..... 325

Figura 5.18. Ângulos formados entre a ligação C–N exocíclica e as ligações adjacentes do anel..... 325

Figura 5.19. Entalpia de isomerização 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole \rightarrow 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole 327

Figura 5.20. Incrementos entálpicos relativos à adição do grupo amina nas posições 3 e 3,5 do 1,2,4-triazole 330

Lista de Símbolos e Abreviaturas

| | |
|--------------------------|--|
| AB | Ácido benzóico |
| alg | Algodão |
| aq | Aquoso |
| LDA | Aproximação da densidade local |
| NLDA | Aproximação da densidade não local |
| A_o | Área do orifício |
| cal | Calibrante |
| c_p | Capacidade calorífica mássica, a pressão constante |
| C_V | Capacidade calorífica molar, a volume constante |
| $C_{p,m}^o$ | Capacidade calorífica molar padrão |
| carb | Carbono |
| cert | Certificado |
| CAS | <i>Chemical Abstracts Service</i> |
| w_o | Coeficiente de transmissão |
| LCAO | Combinação linear de orbitais atómicas |
| comp | Composto |
| χ_i | Composição conformacional |
| N_A | Constante de Avogadro |
| k | Constante de Boltzman |
| N | Constante de normalização |
| h | Constante de Planck |
| k | Constante de proporcionalidade |
| R | Constante dos gases |
| ΔT_{corr} | Correção da temperatura para condições de adiabaticidade |
| ΔH_{corr} | Correção entálpica |
| corr | Corrigido |
| ρ | Densidade eletrónica |
| dG | Derivada da função de Gibbs |
| σ | Desvio padrão da média |
| NICS | Desvios químicos independentes dos núcleos |
| σ_c | Diâmetro de colisão molecular |
| V | Diferença de potencial |

| | |
|---|--|
| ΔT | Diferença de temperaturas |
| $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^{\text{o}}$ | Diferença entre as capacidades caloríficas molares padrão do gás e do sólido |
| u | Efeito térmico associado ao calor de agitação |
| el | Eletrónico |
| \hat{T}_e | Energia cinética dos eletrões |
| \hat{T}_n | Energia cinética dos núcleos |
| ε_a | Energia da orbital |
| $\Delta_{\text{c}} U^{\text{o}}$ | Energia de combustão padrão |
| $\Delta_{\text{f}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$ | Energia de Gibbs molar de formação padrão |
| $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$ | Energia de Gibbs molar de sublimação padrão |
| E_n^{o} | Energia do estado n no sistema não perturbado |
| E_n | Energia do estado n no sistema perturbado |
| E | Energia do sistema |
| $\Delta_{\text{c}} u$ | Energia mássica de combustão |
| $\Delta_{\text{c}} u^{\text{o}}$ | Energia mássica de combustão padrão |
| $\Delta_{\text{c}} U_{\text{m}}^{\text{o}}$ | Energia molar de combustão padrão |
| $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} U_{\text{m}}$ | Energia molar de fusão |
| \hat{V}_{en} | Energia potencial de atração entre os núcleos e os eletrões |
| \hat{V}_{ee} | Energia potencial de repulsão entre os eletrões |
| \hat{V}_{nn} | Energia potencial de repulsão entre os núcleos |
| $E_{\text{rot}}(T)$ | Energia rotacional |
| $E_{\text{trans}}(T)$ | Energia translacional |
| E_{ZP} | Energia vibracional do ponto-zero |
| $\Delta_{\text{cr,l},298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ | Entalpia de transição de fase à temperatura T |
| $\Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ | Entalpia molar de combustão padrão |
| $\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ | Entalpia molar de formação padrão |
| $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ | Entalpia molar de fusão padrão |
| $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$ | Entalpia molar de fusão padrão, à temperatura de fusão |
| $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ | Entalpia molar de reação padrão |
| $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ | Entalpia molar de sublimação padrão |
| $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}$ | Entalpia molar de sublimação ou vaporização |
| $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ | Entalpia molar de sublimação ou vaporização padrão |
| $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ | Entalpia molar de vaporização padrão |
| $H_{298.15\text{ K}}^{\text{o}}$ | Entalpia padrão absoluta |

| | |
|-----------------------------|---|
| S_m | Entropia molar |
| $\Delta_f S_m^\circ$ | Entropia molar de formação padrão |
| $\Delta_{cr,l}^g S_m$ | Entropia molar de sublimação ou vaporização |
| $\Delta_{cr,l}^g S_m^\circ$ | Entropia molar de sublimação ou vaporização padrão |
| $S_{298.15\text{ K}}^\circ$ | Entropia padrão absoluta |
| E | Equivalente energético do calorímetro |
| E_f | Equivalente energético do calorímetro referente ao estado final |
| E_i | Equivalente energético do calorímetro referente ao estado inicial |
| ε_{cal} | Equivalente energético do calorímetro vazio |
| ε_f | Equivalente energético dos conteúdos finais da bomba |
| ε_i | Equivalente energético dos conteúdos iniciais da bomba |
| l | Espessura do orifício |
| cr | Estado cristalino |
| g | Estado gasoso |
| l | Estado líquido |
| ν_i | Frequências vibracionais do sistema |
| G_m | Função de Gibbs molar |
| Ψ | Função de onda |
| Y_{lm} | Função harmónica esférica |
| GTO | Funções de base do tipo Gaussiano |
| STO | Funções de base do tipo Slater |
| Ψ_n^0 | Função de onda do sistema não perturbado |
| Ψ_n | Função de onda do sistema perturbado |
| fus | Fusão |
| ign | Ignição |
| t_f | Instante final |
| t_i | Instante inicial |
| lit | Literatura |
| λ | Livre percurso médio |
| m | Massa |
| M | Massa molar |
| ρ | Massa volúmica |
| \bar{x} | Média aritmética |
| CI | Método da interação de configurações |

| | |
|-----------------------|--|
| HF | Método de Hartree-Fock |
| n – hexadec | n -Hexadecano |
| n | Número de determinações independentes |
| K_n | Número de Knudsen |
| n | Número de moles |
| J_b | Operador de Coulomb |
| F | Operador de Fock |
| \hat{H} | Operador Hamiltoniano |
| \hat{H}^0 | Operador Hamiltoniano do sistema não perturbado |
| \hat{H}' | Operador Hamiltoniano do sistema perturbado |
| h_{KS} | Operador de Kohn-Sham |
| K_b | Operador de permuta |
| μ | Potencial químico |
| p | Pressão |
| p^0 | Pressão de referência |
| p_v | Pressão de saturação do vapor |
| p_{dim} | Pressão de vapor do dímero |
| Q | Quantidade de calor |
| r | Raio do orifício |
| ref | Referência |
| sol | Solução |
| aux | Substância auxiliar |
| T | Temperatura, expressa em Kelvin |
| T_∞ | Temperatura de convergência |
| $T_{\text{ebulição}}$ | Temperatura de ebulição |
| $T_{\text{fusão}}$ | Temperatura de fusão |
| T_{onset} | Temperatura de fusão extrapolada |
| T_v | Temperatura do banho termostatizado |
| T_f | Temperatura do calorímetro, no fim do período principal |
| T_i | Temperatura do calorímetro, no início do período principal |
| $\langle T \rangle$ | Temperatura média |
| T_m | Temperatura média do período principal |
| $T_{m,f}$ | Temperatura média final |
| $T_{m,i}$ | Temperatura média inicial |
| t | Tempo, expresso em segundos |

| | |
|--|--|
| CC | Teoria dos conjuntos acoplados |
| DFT | Teoria do funcional de densidade |
| $\Delta_{298.15\text{ K}}^T H_m^o$ | Termo entálpico de correção |
| g_i | Valor de (dT/dt) para a temperatura média $T_{m,i}$ |
| g_f | Valor de (dT/dt) para a temperatura média $T_{m,f}$ |
| $\Delta_r E^o$ | Variação da energia de reação |
| ΔU | Variação da energia interna |
| ΔU_{PBI} | Variação da energia interna associada ao processo de bomba isotérmico |
| ΔU_{Σ} | Variação de energia interna relativa às correções de Washburn |
| Δn | Variação da quantidade de substância |
| $\Delta_{0\text{ K}}^T E_{\text{vib}}$ | Variação de energia vibracional associada a esta variação de temperatura |
| Δm | Variação de massa |
| ΔT_{ad} | Variação de temperatura, em condições adiabáticas |
| ΔV | Variação de volume |
| $\Delta_{\text{cr,l}}^g V_m$ | Variação do volume molar entre as fases cristalina/líquida e gasosa |
| V | Volume |
| V_m | Volume molar |



INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1

1.Introdução

O conhecimento de parâmetros termoquímicos por si só, ou combinados com outros dados termofísicos relevantes, é essencial em diversas áreas, desde as ciências da vida à indústria em geral (os combustíveis, os novos materiais, etc), permitindo determinar a energia envolvida em transformações químicas e avaliar a estabilidade das moléculas. A disponibilidade de parâmetros termoquímicos fidedignos de compostos, especialmente entalpias de formação na fase gasosa, é crucial para o estabelecimento de relações energético-estruturais para compostos afins e para a consequente compreensão do comportamento das respectivas moléculas. Estudos sistemáticos realizados em moléculas *chave* permitem estabelecer tais relações, que suportam esquemas de previsão de parâmetros idênticos para outros compostos similares não estudados experimentalmente.

A situação atual de conhecimento, no que diz respeito às propriedades energéticas de algumas classes de compostos continua relativamente limitada, devido à concretização da determinação experimental dessas propriedades não acompanhar o ritmo da síntese dos mesmos ou à falta de exatidão de alguns dados existentes na literatura.

A evolução da Termoquímica Computacional tem permitido ampliar as possibilidades de previsão, sendo de salientar que qualquer um desses esquemas de cálculo/previsão necessita, para poder ser estabelecido/aplicado, de valores de elevada confiança para compostos com estruturas de referência para a classe considerada. Justifica-se, assim, a necessidade da determinação experimental de valores fiáveis para parâmetros energéticos de alguns desses compostos.

1.1. Âmbito do trabalho

No presente trabalho, estudaram-se compostos heterocíclicos azotados cujas estruturas básicas são o indole, o imidazole e o triazole (fórmulas de estrutura apresentadas na figura 1.1.), com substituintes de carácter eletrónico e estereoquímico diversificado, de forma a avaliar a influência energética dos referidos substituintes no anel heterocíclico.

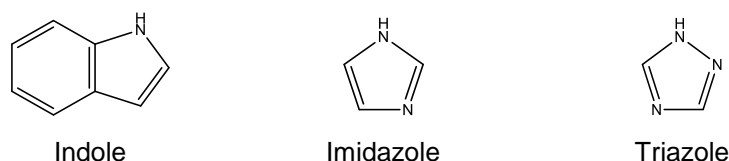


Figura 1.1. Fórmulas de estrutura básicas dos compostos estudados.

Foram determinadas algumas propriedades termodinâmicas, designadamente energias de combustão padrão, a partir das quais se calcularam os valores das entalpias de formação padrão, em fase condensada, à temperatura de 298.15 K, pressões de vapor a várias temperaturas e entalpias de sublimação (ou vaporização) padrão, a $T = 298.15$ K, que permitiram calcular os valores das entalpias de formação padrão em fase gasosa dos correspondentes compostos.

Entre os métodos usados nas determinações experimentais necessárias ao desenvolvimento desta dissertação evidenciam-se a calorimetria de combustão em bomba estática, em seio de oxigénio, para a determinação das energias mássicas de combustão padrão, à temperatura de 298.15 K, de onde se calcularam, sucessivamente, as energias molares de combustão padrão, as entalpias molares de combustão padrão e, finalmente, as entalpias molares de formação padrão, no estado condensado, à temperatura de referência ($T = 298.15$ K). Para alguns dos compostos sólidos, mediram-se as suas pressões de vapor a várias temperaturas, pelo método de efusão de Knudsen, a partir das quais se determinaram, por aplicação da equação de Clausius-Clapeyron, as respetivas entalpias molares de sublimação padrão, à temperatura média do intervalo de temperaturas em que foram efetuados os estudos experimentais. Os valores obtidos, foram corrigidos para a temperatura $T = 298.15$ K, usando um valor estimado para as diferenças de capacidade calorífica entre as fases gasosa e cristalina correspondentes. Para os compostos líquidos e para alguns dos compostos sólidos, mediram-se as respetivas entalpias de vaporização ou sublimação, por microcalorimetria Calvet de altas temperaturas, tendo sido estes valores corrigidos para a temperatura $T = 298.15$ K. A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) foi usada

para verificar a existência, ou não, de transições de fase sólido-sólido na gama de temperaturas em que se efetuaram os estudos de efusão. Esta técnica foi também usada para determinar as temperaturas e entalpias de fusão dos compostos estudados pelo método de efusão de Knudsen.

Paralelamente, foram desenvolvidos estudos de Termoquímica Computacional para o cálculo das entalpias de formação dos diferentes compostos estudados. A sua comparação com os valores determinados experimentalmente, permitiu avaliar a fiabilidade do uso dos métodos computacionais na determinação de valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, para os compostos em que não foram efetuadas determinações experimentais e, ainda, contribuir para validar os resultados experimentais.

Os resultados obtidos permitiram analisar os efeitos entálpicos inerentes à presença de grupos substituintes nos anéis heterocíclicos, os quais foram interpretados em termos energéticos e estruturais e, quando possível, comparados com valores de outros dados energéticos similares calculados a partir de dados da literatura.

1.2. Parâmetros termodinâmicos. Revisão da literatura.

Na literatura existem já alguns trabalhos que descrevem o estudo termoquímico de diversos compostos derivados do indole, imidazole e triazole, cuja importância é bem conhecida devido às suas inúmeras aplicações.

Relativamente ao anel indole, este é considerado uma “estrutura privilegiada” por ser um dos principais constituintes de um grande número de compostos que ocorrem na natureza, caracterizados por terem uma elevada atividade biológica ^[1,2], desempenhando, portanto, um papel importante na indústria farmacêutica. Vários estudos relatam que estes compostos possuem capacidades de atividade antiproliferativa em células cancerígenas ^[3], tendo além disso uma crucial ação antiviral ^[4]. Uma aplicação adicional importante é a produção do aminoácido triptofano, um aminoácido essencial na dieta humana. Estes compostos também são usados na indústria cosmética, particularmente na fixação de fragâncias ^[5,6], por possuírem aromas que em concentrações adequadas são agradáveis.

No que diz respeito ao imidazole, constitui uma estrutura básica de uma importante família de compostos heterocíclicos com um grande interesse pelas suas características bioativas, nomeadamente, propriedades imunossupressoras, antineoplásicas e anti-inflamatórias ^[7]. De facto, o imidazole desempenha um papel importante em muitas estruturas dentro do sistema biológico, particularmente na histamina e na histidina ^[8]. Os derivados do imidazole também são usados como inibidores de corrosão ^[9] e surgem associados à composição de líquidos iónicos ^[10,11].

Os derivados do triazole também possuem vastíssimas aplicações, que vão desde a indústria farmacêutica à agrícola. No que concerne à indústria farmacêutica, estes compostos possuem atividades antifúngica ^[12], anti-inflamatória ^[13], anticancerígena ^[14], entre outras, enquanto que na indústria agrícola são usados como fungicidas ^[15]. Há estudos que mostram que estes compostos possuem propriedades explosivas ^[16], sendo a entalpia de formação na fase condensada um dos parâmetros de extrema importância na caracterização dos materiais explosivos.

1.2.1. Indole e derivados

Encontram-se descritos na literatura vários estudos experimentais e teóricos envolvendo o indole e seus derivados. Na tabela 1.1. estão registados os valores das entalpias molares de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(\text{cr}, l)$, das entalpias molares de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(\text{cr}, l)$, ambos para o estado condensado, os valores das entalpias molares

de transição de fase, $\Delta_{cr,l}^g H_m^o$, e os valores das entalpias molares de formação padrão para o estado gasoso, $\Delta_c H_m^o(g)$, referentes aos compostos cujos estudos estão descritos na literatura.

A entalpia molar de formação padrão do indole, na fase sólida, foi determinada pela primeira vez em 1933, por Stern e Klebs ^[17]; mais tarde, este valor foi recalculado por Cox e Pilcher ^[18], que recomendaram o valor corrigido, $116.7 \pm 0.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Zimmerman e Geisenfelder ^[19] também obtiveram o valor da entalpia molar de formação padrão, no estado cristalino, $92.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sem incerteza associada, utilizando os resultados obtidos por calorimetria em bomba estática. Existe também o trabalho W. Good ^[20] que determinou a entalpia molar de combustão padrão do indole e a do 2,3-dimetilindole, utilizando um calorímetro de combustão com atmosfera de oxigénio. O valor obtido por Good para a entalpia molar de formação padrão do indole, no estado cristalino, foi de $86.65 \pm 0.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sendo este o valor recomendado pela base de dados do NIST webbook ^[21]. Ribeiro da Silva e colaboradores ^[22] desenvolveram estudos experimentais e computacionais conducentes ao cálculo da entalpia molar de formação padrão do indole, no estado gasoso. O valor da entalpia molar de sublimação padrão foi determinado por recurso ao método de efusão de Knudsen, resultando o valor de $77.6 \pm 1.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Embora já existissem na literatura vários valores determinados para a entalpia molar de sublimação padrão do indole, estes autores optaram por efetuar uma nova determinação para ultrapassar a dificuldade de seleção entre valores discrepantes. Serpinskii *et al.* ^[23] obtiveram o valor $77.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Aihara ^[24] obteve o valor $69.87 \pm 0.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Zimmerman e Geisenfelder ^[19] publicaram um valor bastante diferente, $95.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e, posteriormente, Arshadi ^[25] determinou o valor $77.4 \pm 1.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (método de efusão de Knudsen). No trabalho publicado por Ribeiro da Silva e colaboradores ^[22] foram efetuados cálculos por métodos teóricos numa tentativa de clarificar qual o valor da entalpia molar de formação padrão do indole no estado gasoso, tendo sido usados os seguintes métodos compostos: G3(MP2)//B3LYP e CBS-QB3. A necessidade destes cálculos deveu-se ao facto do valor para a entalpia de formação padrão do indole, no estado gasoso, que se encontra na compilação de valores de Pedley ^[26], $156.5 \pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ser diferente do valor determinado por Ribeiro da Silva, $164.3 \pm 1.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. O valor de Pedley baseia-se no valor da entalpia molar de formação, no estado cristalino, obtido por Good ^[20] e no valor de sublimação determinado por Aihara ^[24], sendo que este último valor ronda os $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cerca de $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ abaixo dos valores apresentados em três outros trabalhos ^[22,23,25]. Os valores teóricos obtidos por Ribeiro da Silva e colaboradores ^[22] aproximam-se do valor que obtiveram nas determinações experimentais, confirmando assim o valor medido.

Posteriormente, Verevkin e Emel'yanenko ^[27] redeterminaram a entalpia molar de formação padrão no estado condensado, do indole, utilizando os resultados obtidos por calorimetria de combustão em bomba estática sendo este valor muito próximo do determinado por Good ^[20]. Verevkin e Emel'yanenko ^[27] utilizaram o método de transpiração para a determinação das entalpias molares de sublimação e vaporização padrão, à temperatura de 298.15 K, em que o valor determinado para a entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, é 3.8 kJ·mol⁻¹ inferior ao de Ribeiro da Silva e colaboradores ^[28] e 4 kJ·mol⁻¹ superior ao do Pedley ^[26]. Aqueles autores também efetuaram cálculos computacionais, usando o método G3(MP2), embora estes apresentem uma diferença de cerca de 7 kJ·mol⁻¹ do valor experimental da entalpia molar de formação padrão no estado gasoso.

Verevkin e Emel'yanenko ^[27] determinaram a entalpia molar de sublimação padrão, do 2,3-dimetilindole, usando o método da transpiração, este valor não tinha sido ainda determinado. Usaram o valor da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, determinado por Good ^[20] para calcular a entalpia molar de formação padrão no estado gasoso, 91.0 ± 1.1 kJ·mol⁻¹.

Ribeiro da Silva e Cabral ^[28] determinaram a entalpia molar de formação padrão no estado gasoso, para o 5-bromoindole usando os resultados experimentais da entalpia molar de formação padrão do composto cristalino e da entalpia molar de sublimação padrão, obtidos por calorimetria de combustão em bomba rotativa e a microcalorimetria Calvet, respetivamente, à temperatura de 285.15 K.

Também para o 5-nitroindole foi determinada a entalpia molar de formação padrão na fase gasosa ^[29], utilizando o valor da entalpia de formação obtido por calorimetria de combustão em bomba estática, juntamente o valor da entalpia de sublimação obtido pelo método de efusão de Knudsen.

Tanto para o 5-bromoindole como para o 5-nitroindole não foram encontrados quaisquer valores de entalpia molar de formação padrão na literatura.

Para os isómeros 1-, 2- e 3-metilindole, as respetivas entalpias molares de formação padrão no estado gasoso ^[30] foram determinadas computacionalmente e através da conjugação de resultados experimentais, com o objetivo de se analisar o efeito do grupo metilo, em diferentes posições, na estabilidade do indole. Para a determinação da entalpia molar de combustão padrão do 1-metilindole, na fase líquida, e dos 2- e 3-metilindole, na fase sólida, foi usada calorimetria de combustão em bomba estática, e para a determinação da entalpia de transição de fase, vaporização no caso do 1-metilindole e sublimação para os outros dois compostos referidos, foi usada a microcalorimetria Calvet. As entalpias calculadas por métodos teóricos estão em excelente concordância com os valores obtidos experimentalmente. A entalpia de

transição de fase, vaporização e sublimação, do 1-metilindole também foi determinada usando o método de transpiração ^[27] e o método estático ^[31], respetivamente.

Foi publicado, por Tyunina *et al.* ^[32], o valor da entalpia molar de sublimação padrão do (2S)-2-amino-3-(1*H*-indole-3-il)propanóico (L-triptofano), usando os resultados dos estudos de pressões de vapor obtidos pelo método de efusão de Knusen.

Matos *et al.* ^[33] obtiveram, a partir de cálculos computacionais e a partir de dados experimentais, a entalpia molar de formação padrão do oxindole, no estado gasoso. Os resultados experimentais foram obtidos por duas técnicas calorimétricas: combustão em bomba estática e microcalorimetria Calvet.

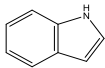
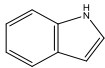
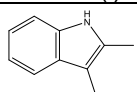
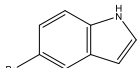
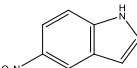
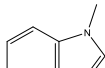
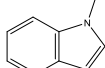
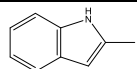
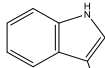
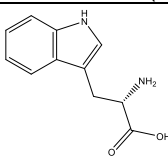
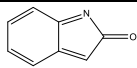
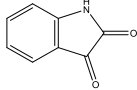
A entalpia molar de formação padrão do 2,3-dioxindole, na fase sólida, foi determinada pela primeira vez, por Stern e Klebs ^[34], utilizando a calorimetria de combustão em bomba estática, tendo este valor sido posteriormente reanalisado por Cox e Pilcher ^[18]. Miranda *et al.* ^[35] redeterminaram o valor da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, usando a mesma técnica e determinaram a entalpia molar de sublimação padrão usando a microcalorimetria Calvet. No mesmo artigo foi também publicado o valor da entalpia molar de formação e de sublimação padrão para o 1-metil-2,3-dioxindole, estudado usando as mesmas técnicas. Adicionalmente, foram realizados cálculos computacionais para os dois compostos, usando o método B3LYP.

Dorofeeva *et al.* ^[36] estimaram recorrendo a métodos computacionais, a entalpia molar de formação padrão na fase gasosa para o indole, 5-nitroindole e oxindole, em que o valor estimado para o 5-nitroindole não é concordante com o obtido experimentalmente. Estes valores foram calculados ao nível da teoria Gaussian-4 usando reações de atomização.

Recentemente, foi determinada experimentalmente a entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, para o ácido indole-2-carboxílico ^[37] recorrendo à calorimetria de combustão em bomba estática e à termogravimetria. Também foi estimado o mesmo parâmetro computacionalmente através do método G4.

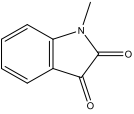
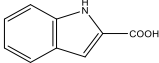
No âmbito deste trabalho, será também apresentado o estudo experimental e computacional do ácido indole-2-carboxílico que foi publicado recentemente ^[38] e se encontra descrito no capítulo 4.

Tabela 1.1. Valores da literatura de entalpias molares de combustão e de formação padrão e entalpias molares de transição de fase para o indole e derivados, a 298.15 K.

| Composto | $\frac{\Delta_c H_m^0(\text{cr, l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{cr, l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr, l}}^g H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|--|--|--|--|
|  Indole (cr) | $-4272.3^{[17]}$ $-4265.2 \pm 4.2^{[18]}$ $-4235.13 \pm 0.63^{[20]}$ | $116.7 \pm 0.7^{[18]}$ $92.02^{[19]}$ $86.65 \pm 0.75^{[20]}$ $86.5 \pm 1.3^{[27]}$ | $95.0^{[19]}$ $77.6 \pm 1.1^{[22]}$ $77.8^{[23]}$ $69.87 \pm 0.84^{[24]}$ $77.4 \pm 1.6^{[25]}$ $73.9 \pm 0.4^{[27]}$ | $164.3 \pm 1.3^{[22]}$ $156.5 \pm 1.0^{[26]}$ $160.5 \pm 1.2^{[27]}$ $160.2^{[36]}$ |
|  Indole (l) | — | — | $65.3 \pm 0.6^{[27]}$ | — |
|  2,3-Dimetilindole (cr) | $-5511.37 \pm 0.79^{[20]}$ | $4.23 \pm 0.96^{[20]}$ | $86.8 \pm 0.3^{[27]}$ | $91.0 \pm 1.8^{[27]}$ |
|  5-Bromoindole (cr) | $-4079.9 \pm 2.3^{[28]}$ | $96.3 \pm 3.7^{[28]}$ | $92.3 \pm 2.3^{[28]}$ | $188.6 \pm 4.4^{[28]}$ |
|  5-Nitroindole (cr) | $-4032.0 \pm 1.5^{[29]}$ | $26.4 \pm 1.8^{[29]}$ | $110.5 \pm 1.0^{[29]}$ | $136.9 \pm 2.1^{[29]}$ $125.8^{[36]}$ |
|  1-Metilindole (l) | $-4921.4 \pm 2.0^{[30]}$ | $93.6 \pm 2.3^{[30]}$ | $62.2 \pm 1.6^{[30]}$ $64.3 \pm 0.4^{[27]}$ | $155.8 \pm 2.8^{[30]}$ |
|  1-Metilindole (cr) | — | — | $73.9 \pm 0.3^{[31]}$ | — |
|  2-Metilindole (cr) | $-4865.5 \pm 2.4^{[30]}$ | $37.7 \pm 2.7^{[30]}$ | $88.7 \pm 2.4^{[30]}$ | $126.4 \pm 3.6^{[30]}$ |
|  3-Metilindole (cr) | $-4875.2 \pm 2.0^{[30]}$ | $47.4 \pm 2.3^{[30]}$ | $90.4 \pm 1.9^{[30]}$ | $137.8 \pm 3.0^{[30]}$ |
|  L-triptofano (cr) | — | — | $202.4 \pm 3.6^{[32]}$ | — |
|  Oxindole (cr) | $-3982.0 \pm 1.7^{[33]}$ | $-166.5 \pm 2.0^{[33]}$ | $99.7 \pm 2.5^{[33]}$ | $-66.8 \pm 3.2^{[33]}$ $-67.5^{[36]}$ |
|  2,3-Dioxindole (cr) | $-3594.5 \pm 3.8^{[18]}$ $-3340.9 \pm 1.6^{[35]}$ | $-268.2 \pm 3.8^{[18]}$ $-251.8 \pm 2.4^{[35]}$ | $118.8 \pm 5.1^{[35]}$ | $-133.0 \pm 5.6^{[35]}$ |

(continua na página seguinte)

Tabela 1.1. (continuação)

| Composto | $\frac{\Delta_c H_m^0(\text{cr, l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{cr, l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr, l}}^g H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|--|--|---|--|
|  1-Metil-2,3-dioxindole (cr) | $-3340.9 \pm 1.6^{[35]}$ | $-254.2 \pm 2.9^{[35]}$ | $105.6 \pm 3.3^{[35]}$ | $-148.6 \pm 4.4^{[35]}$ |
|  Ácido indole-2-carboxílico (cr) | $-4217.9 \pm 1.5^{[37]}$ $-4201.7 \pm 1.3^{[38]}$ | $-324.1 \pm 2.8^{[37]}$ $-340.9 \pm 1.8^{[38]}$ | $111.3 \pm 0.6^{[37]}$ $120.3 \pm 1.0^{[38]}$ | $-212.8 \pm 2.9^{[37]}$ $-223.5^{[37]}$ $-220.6 \pm 2.0^{[38]}$ $-222.8 \pm 0.9^{[38]}$ |

1.2.2. Imidazole e derivados

O imidazole tem sido objeto de diversos estudos energéticos, existindo na literatura vários resultados para as respetivas entalpias de combustão, sublimação e vaporização, como se pode verificar através dos valores registados na tabela 1.2.

Zimmerman e Geisenfelder ^[19] determinaram a entalpia molar de combustão padrão (calorimetria em bomba estática) e a entalpia molar de sublimação padrão, para o imidazole (estudo de pressões de vapor). Bedford e colaboradores ^[39] determinaram também o valor da entalpia molar de combustão padrão, usando a calorimetria em bomba estática, sendo que esse valor foi reanalisado por Cox e Pilcher ^[18]. Sabbah ^[40] e de Wit e colaboradores ^[41] determinaram o valor da entalpia molar de sublimação padrão do imidazole, utilizando a calorimetria e os métodos de efusão de Knudsen e torção, respetivamente. Jiménez *et al.* ^[42] determinaram experimentalmente as entalpias de combustão e de sublimação molares padrão, conduzindo ao valor $132.9 \pm 0.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para a entalpia molar de formação do imidazole padrão no estado gasoso. Para a obtenção desses resultados, Jiménez *et al.* recorreram à calorimetria de combustão em bomba estática e ao método de efusão de Knudsen. Dorofeeva *et al.* ^[36] determinaram computacionalmente a entalpia molar de formação padrão na fase gasosa para o imidazole e para o 1-metilimidazole. Estes valores foram calculados no nível da teoria Gaussian-4 e são concordantes com os valores determinados experimentalmente.

Os estudos efetuados para a determinação das entalpias molares de formação padrão, na fase gasosa, do 2-metilimidazole e do 2-etilimidazole também estão descritos na literatura ^[43], tendo sido os resultados obtidos pela associação das técnicas de calorimetria em bomba estática e de efusão de Knudsen.

Para o 1-etilimidazole, Ribeiro da Silva *et al.* ^[44] determinaram experimentalmente a entalpia molar de formação padrão no estado gasoso, conjugando os resultados

obtidos por duas técnicas calorimétricas: a calorimetria de combustão em bomba estática e a microcalorimetria Calvet. Posteriormente Vitorino *et al.* ^[45] redeterminaram o valor da entalpia molar de vaporização padrão deste composto usando a mesma técnica calorimétrica, sendo este inferior cerca de $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Os mesmos autores ^[45] também determinaram a entalpia molar de vaporização padrão, recorrendo à microcalorimetria Calvet, do 1-butilmetilimidazole e do 1-octilimidazole. Foram também efetuados cálculos computacionais de forma a complementar as determinações experimentais.

No que se refere ao benzimidazole, Zimmerman e Geisenfelder ^[19] e Jiménez e colaboradores ^[42] publicaram estudos sobre a determinação das entalpias molares de combustão e sublimação padrão usando as técnicas de calorimetria de combustão em bomba estática para a determinação da entalpia molar de combustão padrão e o método de efusão de Knudsen para a determinação da entalpia molar de sublimação padrão.

Mó *et al.* ^[46] determinaram computacionalmente e a partir de valores experimentais as entalpias de formação padrão, no estado gasoso, do 1-metilimidazole e do 1-benzimidazole. Para a determinação dos valores das entalpias molares de combustão padrão dos dois compostos recorreram à calorimetria de combustão em bomba estática, para a determinação da entalpia molar de vaporização padrão, do 1-metilimidazole, utilizaram a microcalorimetria Calvet, enquanto que, para obtenção de resultados da entalpia molar de sublimação padrão, do 1-benzilimidazole, foi usado o método de efusão de Knudsen.

Verevkin *et al.* ^[47] também determinaram o valor da entalpia molar de combustão molar padrão, no estado líquido, do 1-metilimidazole usando um calorímetro de bomba estática, bem como a correspondente entalpia molar de vaporização padrão usando a técnica de transpiração ($55.2 \pm 0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e a microcalorimetria Calvet ($55.6 \pm 0.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Estes resultados permitiram o cálculo do valor da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, do 1-metilimidazole. Posteriormente, Vitorino e colaboradores ^[48] redeterminaram a entalpia molar de vaporização padrão por microcalorimetria Calvet. O valor determinado é muito próximo do determinado por Verevkin *et al.* ^[47].

Emel'yanenko *et al.* ^[49,50] usaram o método de transpiração para determinarem as entalpias molares de vaporização padrão de dois grupos de compostos: 1-(n-alquil)-imidazole (1-propil-, 1-pentil-, 1-hexil-, 1-heptil-, 1-nonil- e 1-decilimidazole) e 1-(n-alquil)-2-metilimidazole (1-etil-, 1-propil-, 1-butil-, 1-pentil-, 1-hexil-, 1-heptil-, 1-octil-, 1-nonil- e 1-decil-2-metilimidazole). Verificaram que a entalpia molar de vaporização padrão apresenta uma correlação linear com o número de carbonos da cadeia alquila.

A entalpia padrão de formação molar na fase gasosa para o 1-fenilimidazole também foi determinada por Ribeiro da Silva *et al.* [51], usando duas técnicas calorimétricas: calorimetria em bomba estática para determinar a entalpia molar de combustão padrão e a microcalorimetria Calvet para determinar entalpia molar de vaporização padrão.

Ribeiro da Silva *et al.* [52], determinaram as entalpias molares de formação padrão do 2-propilbenzimidazole e do 2-isopropilbenzimidazole. Os valores da entalpia molar de combustão padrão para os dois compostos foram determinados por calorimetria em bomba estática. Os valores da entalpia molar de sublimação padrão foram determinados por duas técnicas, no caso do 2-propilbenzimidazole foi usada a microcalorimetria Calvet e no caso do 2-isopropilbenzimidazole foi usado o método de efusão de Knudsen.

Jiménez *et al.* [53] determinaram computacional e experimentalmente as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, do 2-metilbenzimidazole e do 2-etilbenzimidazole. As entalpias molares de combustão padrão, dos dois compostos, foram determinadas usando a calorimetria de combustão em bomba estática. Para a determinação da entalpia molar de sublimação padrão recorreram ao método de efusão de Knudsen e à microcalorimetria Calvet. Para o 2-metilbenzimidazole foram usadas as duas técnicas embora o valor escolhido tenha sido o obtido pelo método de efusão de Knudsen devido a esta ser uma técnica com maior precisão, e para o 2-etilbenzimidazole foi usado apenas o método de efusão de Knudsen.

Ribeiro da Silva *et al.* [54] determinaram as entalpias molares de combustão padrão e de sublimação padrão do 2-fenilbenzimidazole e do 2-benzilbenzimidazole. Tanto para o 2-fenilbenzimidazole como para o 2-benzilbenzimidazole foram usadas a calorimetria de combustão em bomba estática, em seio de oxigénio. O método de efusão de Knudsen foi utilizado para obter os valores da entalpia molar de sublimação padrão do 2-benzilbenzimidazole e para o 2-fenilbenzimidazole foi usada a microcalorimetria Calvet. Com estes resultados foi possível determinar a entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, para ambos os compostos.




Foram também determinadas, quer experimentalmente quer por métodos computacionais, as entalpias molares de formação padrão do 2-*tert*-butilbenzimidazole e do 2-fenilimidazole por Infantes *et al.* [55]. Foi usada a calorimetria em bomba estática para a determinação da entalpia molar de combustão padrão de ambos os compostos. Para obtenção dos valores da entalpia molar de sublimação padrão foram usadas as técnicas de microcalorimetria Calvet, para o 2-*tert*-butilbenzimidazole e o método de efusão de Knudsen para o 2-fenilimidazole. A comparação dos valores experimentais e os valores obtidos por cálculo computacional mostram uma grande homogeneidade.

Esta consistência permite prever, de forma razoável, alguns valores experimentais em falta.

Garist *et al.* [56] determinaram a entalpia molar de sublimação padrão do 1-metilbenzimidazole e as entalpias molares de vaporização padrão dos seguintes compostos: 1-metilbenzimidazole, 1-etilbenzimidazole, 1-propilbenzimidazole 1-butilbenzimidazole e 1-pentilbenzimidazole. Esses resultados foram obtidos recorrendo ao método de transpiração. Foi estabelecida uma correlação entre a entalpia molar de vaporização padrão e o número de carbonos da cadeia alquila. Almeida *et al.* [31] redeterminaram os valores das entalpias molares de sublimação e de vaporização padrão para o 1-metilbenzimidazole, usando para isso os seguintes métodos: efusão de Knusen e Estático. Os valores determinados são concordantes com os determinados anteriormente.





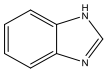

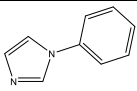
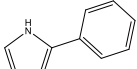
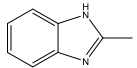
Almeida e Monte [57] determinaram as entalpias molares de sublimação padrão dos seguintes compostos: imidazole, 1-metilimidazole, 4,5-dicloro-1-metilimidazole, 4,5-diciano-1-metilimidazole, 4,5-dicloroimidazole e 4,5-dicianoimidazole. No caso dos quatro primeiros compostos citados foi usado o método Estático, para os dois últimos foi usado o método de efusão de Knudsen. Também foram determinadas as entalpias molares de vaporização padrão do imidazole, 1-metilimidazole, 4,5-dicloro-1-metilimidazole e 4,5-diciano-1-metilimidazole recorrendo aos resultados obtidos pelo método estático.

Tabela 1.2. Valores da literatura de entalpias molares de combustão e de formação padrão e entalpias molares de transição de fase para o imidazole e derivados, a 298.15 K.

| Composto | $\frac{\Delta_c H_m^0(\text{cr, l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{cr, l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr, l}}^g H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|--|--|---|--|
|  Imidazole (cr) | $-1802.0^{[19]}$ | | $85.4^{[19]}$ | |
| | $-1813.1 \pm 3.3^{[39]}$ | $61.0 \pm 3.0^{[39]}$ | $74.5 \pm 0.4^{[40]}$ | |
| | $-1810.6 \pm 3.3^{[18]}$ | $58.5 \pm 3.3^{[18]}$ | $81.2^{[41]}$ | $132.9 \pm 0.6^{[42]}$ |
| | | $49.8 \pm 0.6^{[42]}$ | $80.4^{[41]}$ | $130.4^{[36]}$ |
| | $-1801.9 \pm 0.5^{[42]}$ | | $83.1 \pm 0.2^{[42]}$ | |
| | | | $82.45 \pm 0.13^{[57]}$ | |
|  Imidazole (l) | — | — | $71.32 \pm 0.38^{[57]}$ | — |
|  1-Metilimidazole (l) | | | $64.7 \pm 1.3^{[46]}$ | $137.8 \pm 4.0^{[46]}$ |
| | $-2504.6 \pm 3.8^{[46]}$ | $73.1 \pm 3.8^{[46]}$ | $55.2 \pm 0.5^{[47]}$ | $125.7 \pm 1.0^{[47]}$ |
| | $-2502.2 \pm 1.0^{[47]}$ | $70.7 \pm 1.1^{[47]}$ | $55.6 \pm 1.9^{[47]}$ | $122.2^{[36]}$ |
| | | | $54.8 \pm 0.4^{[48]}$ | $126.5 \pm 1.1^{[48]}$ |
| | | | $51.95 \pm 0.16^{[57]}$ | |


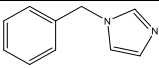

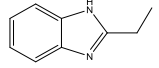
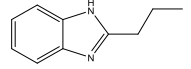
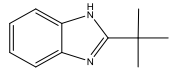
(continua na página seguinte)

Tabela 1.2. (continuação)

| Composto | $\frac{\Delta_c H_m^0(\text{cr, l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{cr, l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr, l}}^g H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|--|--|---|--|
|  1-Metilimidazole (cr) | — | — | $66.94 \pm 0.47^{[57]}$ | — |
|  2-Metilimidazole (cr) | $-2432.9 \pm 0.6^{[43]}$ | $1.4 \pm 0.8^{[43]}$ | $88.4 \pm 0.7^{[43]}$ | $89.8 \pm 1.1^{[43]}$ |
|  1-Etilimidazole (l) | $-3155.7 \pm 4.7^{[44]}$ | $44.8 \pm 1.8^{[44]}$ | $66.0 \pm 3.9^{[44]}$ $57.5 \pm 0.9^{[45]}$ | $110.8 \pm 4.3^{[44]}$ |
|  2-Etilimidazole (cr) | $-3089.6 \pm 1.0^{[43]}$ | $-21.3 \pm 1.2^{[43]}$ | $89.6 \pm 0.4^{[43]}$ | $68.3 \pm 1.3^{[43]}$ |
|  Benzimidazole (cr) | $-3697.0^{[19]}$ $-3691.6 \pm 1.0^{[42]}$ | $79.5 \pm 1.3^{[42]}$ | $107.0^{[19]}$ $102.2 \pm 0.4^{[42]}$ | $181.7 \pm 1.4^{[42]}$ |
|  R-imidazole | | | | |
| R = propilo (l) | — | — | $61.1 \pm 0.2^{[49]}$ | — |
| R = butilo (l) | — | — | $63.9 \pm 0.5^{[45]}$ | — |
| R = pentilo (l) | — | — | $69.1 \pm 0.5^{[49]}$ | — |
| R = hexilo (l) | — | — | $73.1 \pm 0.2^{[49]}$ | — |
| R = heptilo (l) | — | — | $76.8 \pm 0.3^{[49]}$ | — |
| R = octilo (l) | — | — | $81.0 \pm 1.2^{[45]}$ | — |
| R = nonilo (l) | — | — | $85.6 \pm 0.2^{[49]}$ | — |
| R = decilo (l) | — | — | $89.6 \pm 0.3^{[49]}$ | — |
|  1-Fenilimidazole (l) | $-4865.0 \pm 1.9^{[51]}$ | $180.1 \pm 2.2^{[51]}$ | $84.6 \pm 3.7^{[51]}$ | $264.7 \pm 4.3^{[51]}$ |
|  2-Fenilimidazole (cr) | $-4794.5 \pm 1.3^{[55]}$ | $109.6 \pm 1.8^{[55]}$ | $113.6 \pm 0.6^{[55]}$ | $223.2 \pm 1.9^{[55]}$ |
|  2-Metilbenzimidazole (cr) | $-4318.1 \pm 1.6^{[53]}$ | $26.9 \pm 2.2^{[53]}$ | $102.6 \pm 0.8^{[53]}$ $106.2 \pm 3.2^{[53]}$ | $129.5 \pm 2.3^{[53]}$ |

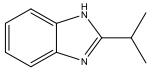
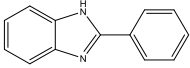
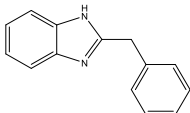
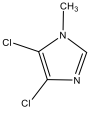
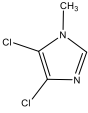
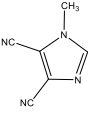
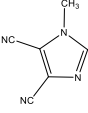

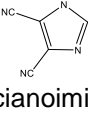
(continua na página seguinte)

Tabela 1.2. (continuação)

| Composto | $\frac{\Delta_c H_m^0(\text{cr, l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{cr, l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr, l}}^g H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|--|--|---|--|
|  R-2-metilimidazole | | | | |
| R = etilo (l) | — | — | 60.4 ± 0.3 ^[50] | — |
| R = propilo (l) | — | — | 63.7 ± 0.2 ^[50] | — |
| R = butilo (l) | — | — | 67.8 ± 0.2 ^[50] | — |
| R = pentilo (l) | — | — | 71.4 ± 0.3 ^[50] | — |
| R = hexilo (l) | — | — | 74.7 ± 0.4 ^[50] | — |
| R = heptilo (l) | — | — | 79.4 ± 0.2 ^[50] | — |
| R = octilo (l) | — | — | 83.8 ± 0.2 ^[50] | — |
| R = nonilo (l) | — | — | 87.4 ± 0.3 ^[50] | — |
| R = decilo (l) | — | — | 91.8 ± 0.6 ^[50] | — |
|  1-Benzylimidazole (cr) | | | | |
| | -5506.1 ± 3.1 ^[46] | 141.9 ± 1.9 ^[46] | 123.0 ± 1.7 ^[46] | 244.1 ± 3.4 ^[46] |
|  R-benzimidazole | | | | |
| R = metilo (cr) | — | — | 87.1 ± 0.5 ^[56] 86.1 ± 0.2 ^[31] | — |
| R = metilo (l) | — | — | 74.4 ± 0.2 ^[56] 73.7 ± 0.2 ^[31] | — |
| R = etilo (l) | — | — | 76.1 ± 0.4 ^[56] | — |
| R = propilo (l) | — | — | 80.2 ± 0.4 ^[56] | — |
| R = butilo (l) | — | — | 83.4 ± 0.3 ^[56] | — |
| R = pentilo (l) | — | — | 87.0 ± 0.5 ^[56] | — |
|  2-Etilbenzimidazole (cr) | | | | |
| | -4977.1 ± 1.8 ^[53] | 6.4 ± 2.2 ^[53] | 107.6 ± 2.1 ^[53] | 114.0 ± 3.0 ^[53] |
|  2-Propilbenzimidazole (cr) | | | | |
| | -5603.8 ± 3.5 ^[52] | -46.2 ± 3.7 ^[52] | 109.4 ± 1.1 ^[52] | 63.2 ± 3.9 ^[52] |
|  2-terc-butilbenzimidazole (cr) | | | | |
| | -6257.6 ± 1.5 ^[55] | -71.8 ± 2.1 ^[55] | 115.1 ± 2.9 ^[55] | 43.3 ± 3.3 ^[55] |

(continua na página seguinte)

Tabela 1.2. (continuação)

| Composto | $\Delta_c H_m^0(\text{cr, l})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta_f H_m^0(\text{cr, l})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta_{\text{cr, l}}^g H_m^0$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta_f H_m^0(\text{g})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---|---|---|--|---|
|  2- Isopropilbenzimidazol e (cr) | $-5618.5 \pm 1.9^{[52]}$ | $-31.6 \pm 4.2^{[52]}$ | $109.9 \pm 2.7^{[52]}$ | $78.3 \pm 3.0^{[52]}$ |
|  2-Fenilbenzimidazole (cr) | $-6679.8 \pm 0.9^{[54]}$ | $135.0 \pm 1.9^{[54]}$ | $123.0 \pm 1.7^{[54]}$ | $258.0 \pm 2.5^{[54]}$ |
|  2-Benzilbenzimidazole (cr) | $-7327.1 \pm 4.0^{[54]}$ | $103.0 \pm 4.4^{[54]}$ | $136.2 \pm 0.5^{[54]}$ | $239.2 \pm 4.4^{[54]}$ |
|  4,5-Dicloro-1- metilimidazole (cr) | — | — | $81,36 \pm 0.11^{[57]}$ | — |
|  4,5-Dicloro-1- metilimidazole (l) | — | — | $66.25 \pm 0.28^{[57]}$ | — |
|  4,5-Diciano-1- metilimidazole (cr) | — | — | $96.38 \pm 0.51^{[57]}$ | — |
|  4,5-Diciano-1- metilimidazole (l) | — | — | $86.91 \pm 0.75^{[57]}$ | — |
|  4,5-Dicloimidazole (cr) | — | — | $94.52 \pm 0.79^{[57]}$ | — |
|  4,5-Dicianoimidazole (cr) | — | — | $119.5 \pm 0.9^{[57]}$ | — |

1.2.3. Triazole e derivados

No caso do triazole e seus derivados encontram-se publicados vários estudos termoquímicos sobre a energética destes compostos, cujos valores estão compilados na tabela 1.3.

Para o 1,2,4-triazole, Zirmmerman e Geisenfelder ^[19] determinaram a entalpia molar de combustão padrão e a entalpia molar de sublimação padrão, usando a calorimetria em bomba estática e o método de efusão de Knudsen, respetivamente. Aleksandrov e colaboradores ^[58] obtiveram para a entalpia molar de combustão padrão o valor $-1324.99 \pm 0.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e para a entalpia molar de formação padrão, no estado cristalino o valor $109.22 \pm 0.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Faour e Akasheh ^[59] também determinaram as entalpias molares de combustão e de formação padrão, no estado cristalino usando a calorimetria de combustão em bomba estática. Jiménez e colaboradores ^[60] determinaram experimentalmente a entalpia molar de formação padrão no estado gasoso para este composto. Para isso usaram a calorimetria de combustão em bomba estática para obterem o valor da entalpia molar de combustão padrão e o método de efusão de Knudsen para obterem o valor da entalpia molar de sublimação padrão. Sabbah e Perez ^[61] obtiveram ainda o valor $80.7 \pm 0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a entalpia molar de sublimação padrão do 1,2,4-triazole usando o método de efusão de Knudsen.

Williams e colaboradores ^[62] determinaram experimentalmente a entalpia molar de combustão padrão do 3-amino-1,2,4-triazole e calcularam a respetiva entalpia molar de formação padrão, no estado cristalino, utilizando os resultados obtidos por calorimetria em bomba estática.

Fagley e colaboradores ^[63] foram os primeiros a determinar as valores das entalpias molares de combustão padrão e de formação padrão, no estado cristalino, para o benzotriazole. Estes valores foram recalculados por Cox e Pilcher ^[18]. Zirmmerman e Geisenfelder ^[19] determinaram as entalpias molares de combustão e de sublimação padrão para o mesmo composto. Jiménez e colaboradores ^[60] também determinaram experimentalmente a entalpia molar de formação padrão na fase gasosa, recorrendo aos resultados obtidos por calorimetria de combustão em bomba estática e pelo método de efusão de Knudsen. Dorofeeva *et al.* ^[36] determinaram computacionalmente a entalpia molar de formação padrão na fase gasosa tendo sido calculado no nível da teoria Gaussian-4.


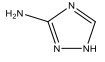
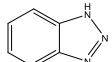

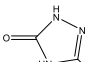
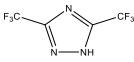
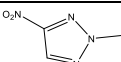
Finch e colaboradores ^[64] calcularam a entalpia molar de formação padrão, na fase cristalina, para o 1,2,4-triazole-5-one e para o 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one a partir dos resultados obtidos por calorimetria de combustão em bomba estática.

Para o 3,5-*bis*(trifluorometil)-1,2,4-triazole, Tangri e Bose ^[65] determinaram a entalpia molar de sublimação padrão usando o método de efusão de Knudsen.

Para o 2-metil-4-nitro-1,2,3-triazole, Matulisa *et al.* ^[66] determinaram computacionalmente e a partir de valores experimentais a entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso. Para isso, usaram os resultados obtidos por calorimetria de combustão em bomba estática e pelo método de efusão de Knudsen. Verificaram a existência de concordância entre os valores obtidos experimentalmente e teoricamente.

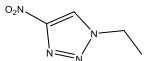
Foi determinada a entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, para o 1-etil-4-nitro-1,2,3-triazole ^[67], com base em resultados obtidos por calorimetria em bomba estática e pelo método de efusão de Knudsen. Foram também realizados cálculos computacionais ao nível de G3B3.

Tabela 1.3. Valores da literatura de entalpias molares de combustão e de formação padrão e entalpias molares de transição de fase para o triazole e derivados, a 298.15 K.

| Composto | $\Delta_c H_m^0(\text{cr, l})$ kJ · mol ⁻¹ | $\Delta_f H_m^0(\text{cr, l})$ kJ · mol ⁻¹ | $\Delta_{\text{cr, l}}^g H_m^0$ kJ · mol ⁻¹ | $\Delta_f H_m^0(\text{g})$ kJ · mol ⁻¹ |
|--|--|---|--|--|
|  1,2,4-Triazole (cr) | -1325 ^[19] -1324.99 ± 0.90 ^[58] -1328.9 ± 1.2 ^[59] -1324.4 ± 0.3 ^[60] | 109.22 ± 0.94 ^[58] 113.1 ± 1.4 ^[59] 108.7 ± 0.4 ^[60] | 84.1 ^[19] 84.0 ± 0.7 ^[60] 80.7 ± 0.5 ^[61] | 192.7 ± 0.8 ^[60] |
|  3-Amino-1H- 1,2,4-triazole (cr) | -1435.5 ± 3.9 ^[62] | 76.8 ± 3.9 ^[62] | — | — |
|  Benzotriazole (cr) | -3326.2 ± 0.88 ^[63] -3325.6 ± 1.0 ^[18] -3315 ^[19] -3312.2 ± 0.8 ^[60] | 246.9 ^[63] 250.0 ± 1.1 ^[18] 236.5 ± 1.2 ^[60] | 97.9 ^[19] 99.0 ± 0.5 ^[60] | 335.5 ± 1.3 ^[60] 329.5 ^[36] |
|  1,2,4-Triazole-5- one (cr) | -1073.34 ± 0.59 ^[64] | -142.4 ± 0.7 ^[64] | — | — |
|  3-Nitro-1,2,4- triazole-5-one (cr) | -943.44 ± 1.04 ^[64] | -129.4 ± 1.1 ^[64] | — | — |
|  3,5- <i>bis</i> (trifluorometil)- 1,2,4-triazole (cr) | — | — | 74.7 ± 0.8 ^[65] | — |
|  2-Metil-4-nitro- 1,2,3-triazole (cr) | -1906.2 ± 1.6 ^[66] | 154.0 ± 1.7 ^[66] | 74.7 ± 3.1 ^[66] | 228.7 ± 3.1 ^[66] 233.5 ^[66] |

(continua na página seguinte)

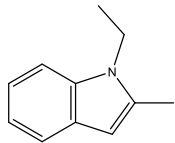
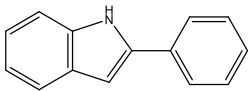
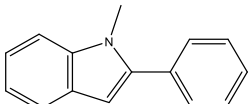
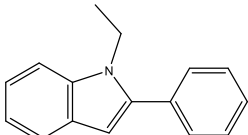
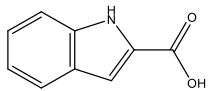
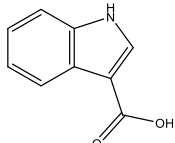
Tabela 1.3. (continuação)

| Composto | $\frac{\Delta_c H_m^o(\text{cr, l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^o(\text{cr, l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr, l}}^g H_m^o}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^o(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|--|--|---|--|
| <div> 1-Etil-4-nitro- 1,2,3-triazole (cr)</div> | $-2559.1 \pm 0.7^{[67]}$ | $127.5 \pm 0.9^{[67]}$ | $94.9 \pm 0.8^{[67]}$ | $222.4 \pm 1.2^{[67]}$ |

1.3. Compostos estudados

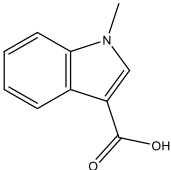
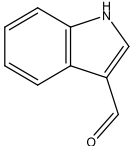
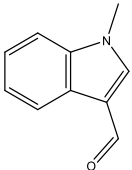
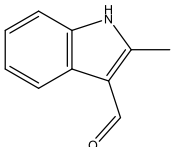
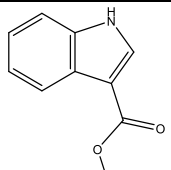
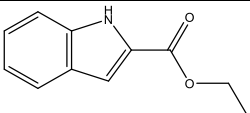
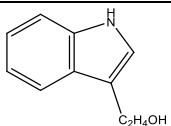
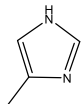
Entre as famílias de compostos cujo conhecimento das propriedades termoquímicas é ainda relativamente escasso, estão os derivados de azoles, cujo estudo se justifica não só pela sua importância para o desenvolvimento da Ciência Química, como, fundamentalmente, pelas suas inúmeras aplicações em diversas áreas, como já foi referido. Os compostos foram selecionados tendo como objetivo estabelecer correlações fundamentadas entre as características energéticas e estruturais dos mesmos. Na tabela 1.4. apresentam-se os compostos estudados experimental e computacionalmente, bem como algumas das suas características gerais, em particular a fórmula molecular, a massa molar, M , o número de identificação do Chemical Abstracts Service (CAS), a massa volúmica, ρ , e a sua aparência.

Tabela 1.4. Características gerais dos compostos estudados.

| Composto | CAS | Fórmula molecular | $\frac{M}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\rho}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$ | Aparência |
|---|------------|---|--|--|--------------------|
|  1-Etil-2-metilindole | 40876-94-6 | C ₁₁ H ₁₃ N | 159.2271 | 1.02 ^[68] | Líquido alaranjado |
|  2-Fenilindole | 948-65-2 | C ₁₄ H ₁₁ N | 193.2430 | 1.1118 ^[69] | Pó branco |
|  1-Metil-2-fenilindole | 3558-24-5 | C ₁₅ H ₁₃ N | 207.2695 | 1.0896 ^[69] | Pó amarelo ténue |
|  1-Etil-2-fenilindole | 13228-39-2 | C ₁₆ H ₁₅ N | 221.2961 | 1.031 ^[70] | Pó amarelo |
|  Ácido indole-2-carboxílico | 1477-50-5 | C ₉ H ₇ NO ₂ | 161.1569 | 1.1330 ^[70] | Pó amarelo |
|  Ácido indole-3-carboxílico | 771-50-60 | C ₉ H ₇ NO ₂ | 161.1569 | 1.1330 ^[70] | Pó amarelo ténue |

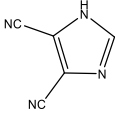
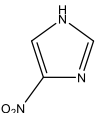
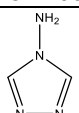
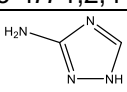
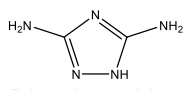
(continua na página seguinte)

Tabela 1.4. (continuação)

| Composto | CAS | Fórmula molecular | $\frac{M}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\rho}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$ | Aparência |
|--|------------|---|--|--|-------------------|
|  Ácido 1-metilindole-3-carboxílico | 32387-21-6 | C ₁₀ H ₉ NO ₂ | 175.1834 | 1.24 ^[70] | Pó branco |
|  Indole-3-carbaldeído | 487-89-8 | C ₉ H ₇ NO | 145.1575 | 1.278 ^[70] | Pó laranja |
|  1-Metilindole-3-carbaldeído | 19012-03-4 | C ₁₀ H ₉ NO | 159.1840 | 1.1 ^[68] | Pó bege |
|  2-Metilindole-3-carbaldeído | 5416-80-8 | C ₁₀ H ₉ NO | 159.1840 | 1.226 ^[70] | Pó castanho |
|  Indole-3-carboxilato de metilo | 942-24-5 | C ₁₀ H ₉ NO ₂ | 175.1755 | 1.2355 ^[69] | Pó bege |
|  Indole-2-carboxilato de etilo | 3770-50-1 | C ₁₁ H ₁₁ NO ₂ | 189.2100 | 1.1619 ^[69] | Cristais amarelos |
|  Indole-3-etanol | 526-55-6 | C ₁₀ H ₁₁ NO | 161.2000 | 1.0183 ^[69] | Pó amarelo |
|  4-Metilimidazole | 822-36-6 | C ₄ H ₆ N ₂ | 82.1040 | 1.0416 ^[69] | Cristais amarelos |

(continua na página seguinte)

Tabela 1.4. (continuação)

| Composto | CAS | Fórmula molecular | $\frac{M}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\rho}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$ | Aparência |
|--|-----------|---|--|--|------------------|
|  4,5-Dicianoimidazole | 1122-28-7 | C ₅ H ₂ N ₄ | 118.0960 | 1.43 ^[70] | Pó branco |
|  4-Nitroimidazole | 3034-38-6 | C ₃ H ₃ N ₃ O ₂ | 113.0750 | 1.4858 ^[69] | Pó amarelo ténue |
|  4-Amino-4H-1,2,4-triazole | 584-13-4 | C ₂ H ₄ N ₄ | 84.0810 | 1.2695 ^[69] | Cristais brancos |
|  3-Amino-1H-1,2,4-triazole | 61-82-5 | C ₂ H ₄ N ₄ | 84.0810 | 1.2695 ^[69] | Pó branco |
|  3,5-Diamino-1H-1,2,4-triazole | 1455-77-2 | C ₂ H ₅ N ₅ | 99.0950 | 1.3216 ^[69] | Pó laranja ténue |

De modo a complementar o estudo dos compostos referidos na tabela 1.4., foram ainda utilizados métodos computacionais para estimar valores de entalpias molares de formação padrão para alguns compostos cujas fórmulas de estrutura se apresentam nas figuras 1.2., 1.3. e 1.4. Estes compostos não foram estudados experimentalmente, ou por não existirem disponíveis comercialmente, ou, se havia amostras comerciais, estas apresentavam purezas relativamente baixas e/ou preços muito elevados.

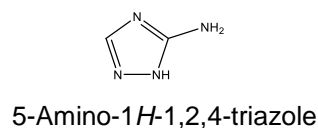
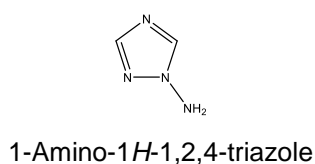


Figura 1.2. Fórmulas de estrutura dos compostos derivados do triazole que foram estudados recorrendo apenas a métodos computacionais.

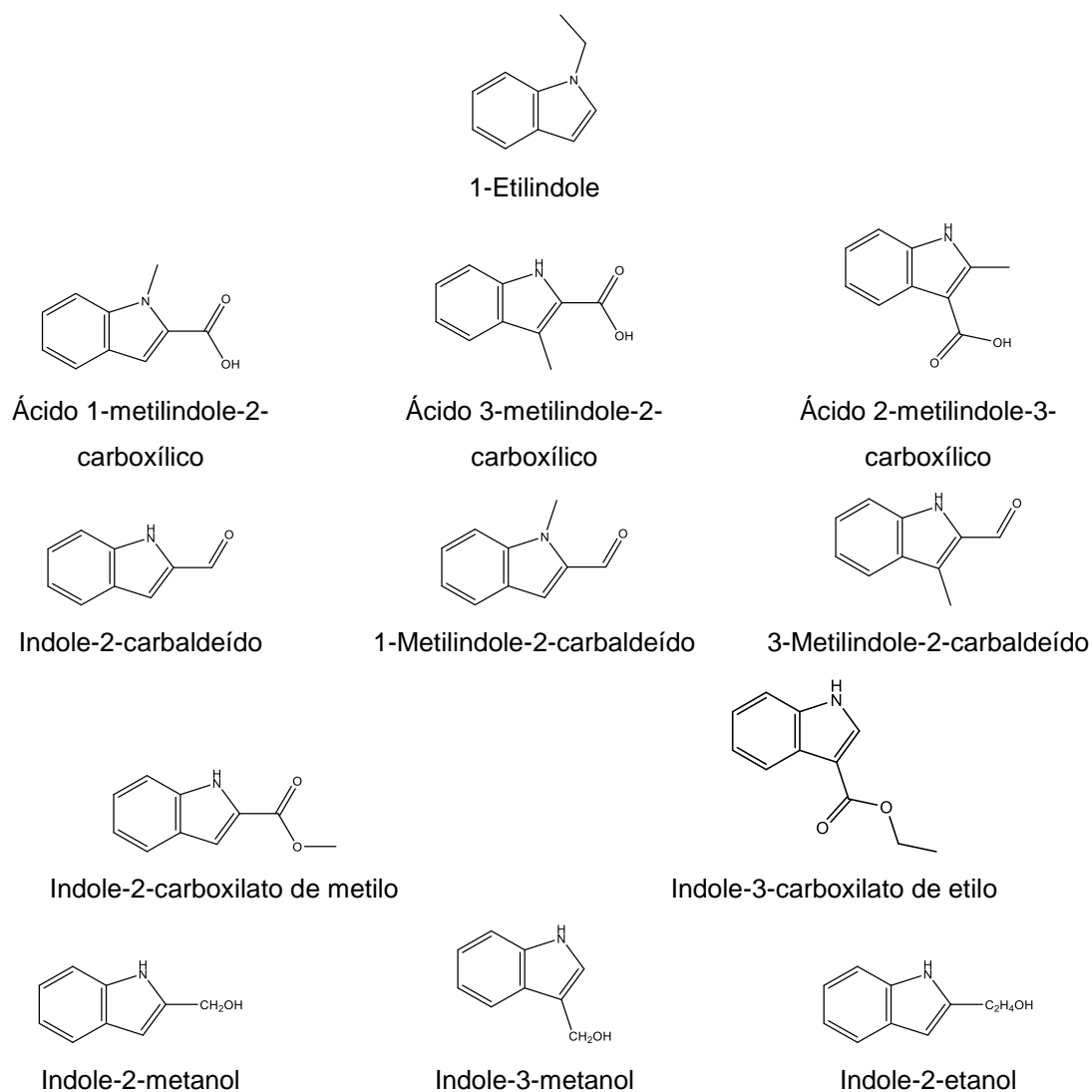


Figura 1.3. Fórmulas de estrutura dos compostos derivados do indole que foram estudados apenas por métodos computacionais.

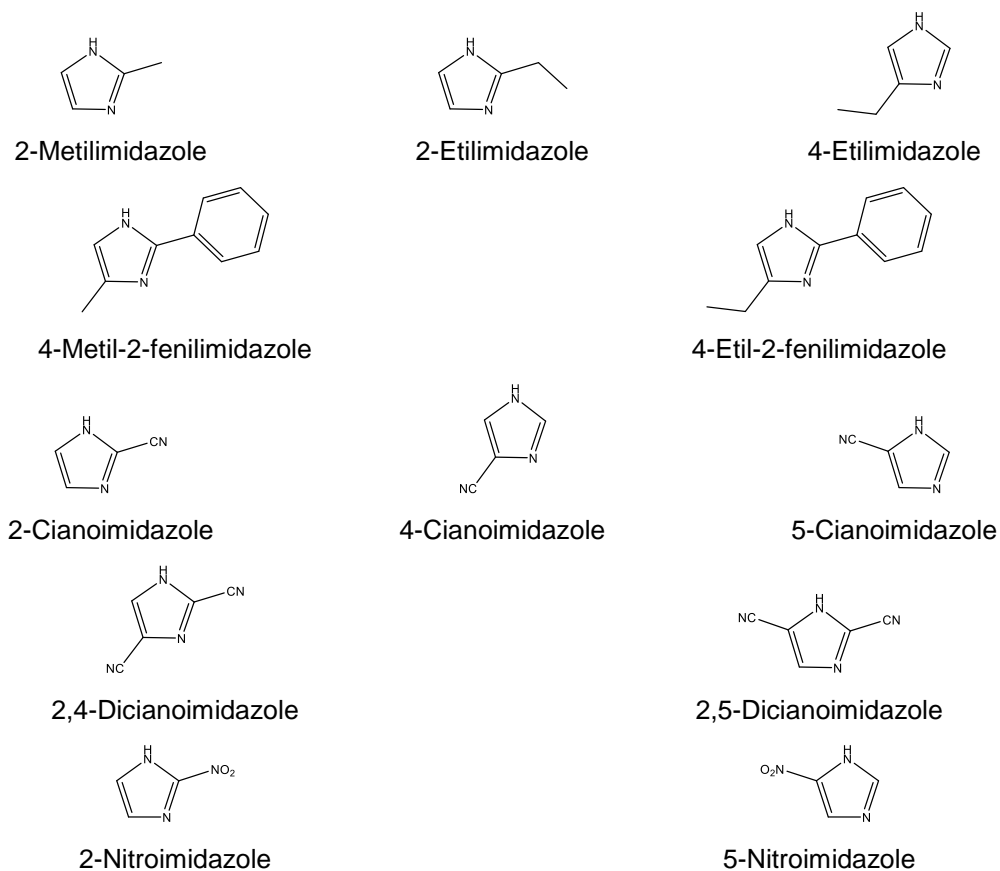


Figura 1.4. Fórmulas de estrutura dos compostos derivados do imidazole que foram estudados apenas por via computacional.

1.4. Notas complementares

Ao longo deste trabalho, para maior simplicidade, surgem frequentemente nomes triviais para a designação de alguns compostos, em vez dos nomes recomendados pelas Regras de Nomenclatura da IUPAC.

É também importante referir que foi usado o ponto como separador decimal na notação numérica, em vez da vírgula, para evitar possíveis confusões com os resultados da literatura, apresentados em língua inglesa.

Foi adotado Sistema Internacional de Unidades (SI) para exprimir as grandezas utilizadas, salvo as seguintes exceções: os ângulos são expressos em graus (°) e o momento dipolar em Debye (D), em substituição das respetivas unidades SI, radianos e Coloumb metro. Procedeu-se desta forma para facilitar a comparação e compreensão dos resultados.

Os valores dos resultados obtidos no decurso deste trabalho, ou retirados da literatura, foram convertidos nas respetivas unidades SI. Assim, os valores de temperatura expressos em graus Celcius (°C) foram convertidos em kelvin (K), recorrendo a relação (1.1):

$$\frac{T}{K} = \frac{\theta}{^{\circ}\text{C}} + 273.15 \quad (1.1)$$

Os valores de pressão expressos em atmosferas (atm), milímetros de mercúrio (torr ou mmHg) ou em bar foram convertidos na respetiva unidade SI (pascal, Pa), através das seguintes relações:

$$1 \text{ atm} = 1.0135 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (1.2)$$

$$1 \text{ mmHg} = 1 \text{ torr} = 133.322 \text{ Pa} \quad (1.3)$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad (1.4)$$

Os valores dos comprimentos de ligação expressos em ångström (Å), foram convertidos em nanómetros (nm) usando a relação (1.5).

$$1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} \quad (1.5)$$

Os valores de energia expressos em calorias (cal) e em unidades atômicas de energia, hartree (E_h), foram convertidos na respetiva unidade SI, o joule (J), usando as conversões traduzidas em (1.6) e (1.7).

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} \quad (1.6)$$

$$1 E_h = 4.359744 \times 10^{-18} \text{ J} \quad (1.7)$$

Os valores do momento dipolar apresentados neste trabalho, expressos em Debye (D), podem ser facilmente convertidos na unidade SI, o Coloumb metro (C·m), através da relação (1.8).

$$1 \text{ D} = 3.335641 \times 10^{-30} \text{ C·m} \quad (1.8)$$

Os valores das massas molares (M) foram calculados a partir das massas atômicas relativas recomendadas pela IUPAC em 2011 ^[71].

Referências

- [1] S. Lee, K. Yang Yi, S. Kim, J. Suh, N.J. Kim, S. Yoo, B.H. Lee, H.W. Seo, S. Kim, H. Lim, *Eur. J. Med. Chem.* 38 (2003) 459-471.
- [2] T. Noguchi, N. Tanaka, T. Nishimata, R. Goto, M. Hayakawa, A. Sugidachi, T. Ogawa, F. Asai, Y. Matsui, K. Fujimoto, *Chem. Pharm. Bull.* 54 (2006) 163-174
- [3] X. Ji, S. Xue, Y. Zhan, J. Shen, L. Wu, J. Jin, Z. Wang, Z. Li, *Eur. J. Med. Chem.* 83 (2014) 409-418.
- [4] S. Xue, L. Ma, R. Gao, Y. Li, Z. Li, *Acta Pharm. Sin. B* 4 (2014) 313-321.
- [5] S. Moya, J. D. Ackerman, *Nord. J. Bot.* 13 (1993) 41-47.
- [6] H. E. M. Dobson, J. Arroyo, G. Bergström, I. Groth, *Biochem. Syst. Ecol.* 25 (1997) 685-706.
- [7] D.W Nerbert, F.J. Gonzalez, *Annu. Rev. Biochem.* 56 (1987) 945–993.
- [8] I. Bertini, A. Sigel, H. Sigel, *Handbook on metalloproteins*. Marcel and Dekker, New York (2001).
- [9] W.J. Lee, *Mater. Sci Eng. A* 15 (2003) 217-226.
- [10] L. Ge, F. Xia, Y. Song, K. Yang, Z. Qin, L. Li, *Sep. Purif. Technol.* 135 (2014) 223–228.
- [11] E.A. Kolobova , L.A. Kartsova, E.A. Bessonova, *J. Anal. Chem.* 70 (2015) 1354-1359.
- [12] J.A. Sabo, S.M. Abdel-Rahman, *Ann. Pharmacother.* 34 (2000) 1032-1043.
- [13] E. Palaska, G. Sahin, P. Kelicen, N.T. Durlu, G. Altinok, *Farmaco* 57 (2002) 101-107.
- [14] S. Yan , Y. Liu , Y. Chen, L. Liu, J. Lin, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20 (2010) 5225-5228.
- [15] K.M. Crofton, *Toxicol. Lett.* 84 (1996) 155-159.
- [16] K.Y. Lee, L.B. Chapman, M.D. Cobrun, *J. Energ. Mater.* 5 (1987) 27-33.
- [17] A. Stern, G. Klebs, *Ann. Chem.* 504 (1933) 287-297.
- [18] J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London (1970).
- [19] H. Zimmerman, H. Geisenfelder, *Z. Electrochem.* 65 (1961) 368-371.
- [20] W.D. Good, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 28-31.
- [21] H.Y. Afeefy, J.F. Liebman, S.E. Stein, *Neutral Thermochemical Data in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*; P.J.

- Linstrom, W.G. Mallard, Eds.; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2005 (<http://webbook.nist.gov>) (Consultado entre 2012 e 2016).
- [22] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.I.T.A. Cabral, J.R.B. Gomes, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 12263-12269.
- [23] V.V. Serpinskii, S.A. Voitkevich, N.Y. Lyuboshits, *Zhur. Fiz. Khim.* 28 (1954) 810.
- [24] A. Aihara, *J. Chem. Soc. Jpn. Pure Chem.* 76 (1955) 497-499.
- [25] M.R. Arshadi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 70 (1974) 1569.
- [26] J.B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*; Vol. 1. TRC Data Series: College Station, TX (1994)
- [27] S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 12271-12279.
- [28] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.I.T.A. Cabral, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 84-89.
- [29] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.I.T.A. Cabral, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 355-360.
- [30] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.I.T.A. Cabral, J.R.B. Gomes, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 1193-1198.
- [31] A.R.R.P. Almeida, M.J.S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 77 (2014) 46-53.
- [32] V.V. Tyunina, A.V. Krasnov, E.Y. Tyunina, V.G. Badelin, G.V. Girichev, *J. Chem. Thermodyn.* 74 (2014) 221-226.
- [33] M.A.R. Matos, M.S. Miranda, V.M.F. Morais, J.F. Liebman, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 1101-1106.
- [34] A. Stern, G. Klebs, *Ann. Chem.* 505 (1933) 295-206.
- [35] M.S. Miranda, M.A.R. Matos, V.M.F. Morais, J.F. Liebman, *Org. Biomol. Chem.* 14 (2003) 2566-712.
- [36] O.V. Dorofeeva, I.N. Kolesnikova, I.I. Marochkin, O.N. Ryzhova, *Struct. Chem.* 22, (2011) 1303-1314.
- [37] F. Ramos, H. Flores, A. Rojas, J.M. Hernández-Pérez, E.A. Camarillo, M.P. Amador, *J. Chem. Thermodyn.* 97 (2016) 297-306.
- [38] L.M.P.F. Amaral, T.M.T. Carvalho, J.I.T.A. Cabral, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 803-810.
- [39] A.F. Bedford, P.B. Edmondson, C.T. Mortimer, *J. Chem. Soc.* (1962) 1962-2927.
- [40] R. Sabbah, *Thermochim. Acta* 41 (1980) 33-40.
- [41] H.G.M. de Wit, J.C. van Miltenburg, C.G. de Kruif, *J. Chem. Thermodyn.* 15 (1983) 651-663.
- [42] P. Jimenez, M.V. Roux, C. Turrion, F. Gomis, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 985-992.
- [43] P. Jimenez, M.V. Roux, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* 24 (1992) 1145-1149.

-
- [44] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.R. Matos, P. Jimenez, M.V. Roux, J. Elguero, R. Claramunt, P. Cabildo, A. Sanchez-Miguellón, *J. Chem. Thermodyn.* 31 (1999) 129-138.
- [45] J. Vitorino, F. Agapito, C.E.S. Bernardes, M.E. Minas da Piedade, *J. Chem. Thermodyn.* 80 (2015) 59-64.
- [46] O. Mó, M. Yáñez, M.V. Roux, P. Jiménez, J.Z. Dávalos, M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.R. Matos, L.M.P.F. Amaral, A. Sánchez-Migallon, P. Cabildo, R. Claramunt, J. Elguero, J.F. Liebman, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 9336-9344.
- [47] S.P. Verevkin, D.H. Zaitsau, V.N. Emel'yanenko, Y.U. Paulechka, A.V. Blokhin, A.B. Bazyleva, G.J. Kabo, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 4404-4411.
- [48] J. Vitorino, C.E.S. Bernardes, M.E. Minas da Piedade, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 4440-4446.
- [49] V.N. Emel'yanenko, S.V. Portnova, S.P. Verevkin, A. Skrzypczak, *J. Chem Thermodyn.* 43 (2011) 1500-1505.
- [50] V.N. Emel'yanenko, S.V. Portnova, S.P. Verevkin, *J. Chem Eng. Data* 56 (2011) 3532-3540.
- [51] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.R. Matos, P. Jiménez, M.V. Roux, M.A. Martin-Luengo, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 237-245.
- [52] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, P. Jiménez, M.V. Roux, J.Z. Dávalos, M. Temprado, P. Cabildo, R.M. Claramunt, J. Elguero, O. Mó, M. Yáñez, *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 533-539.
- [53] P. Jiménez, M.V. Roux, J.Z. Dávalos, M. Temprado, M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, P. Cabildo, R.M. Claramunt, O. Mó, M. Yáñez, J. Elguero, *Mol. Phys.* 102 (2004) 711-721.
- [54] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, J. Elguer, P. Jiménez, M.V. Roux, J.Z. Dávalos, M. Temprado, P. Cabildo, R.M. Claramunt, O. Mó, M. Yáñez, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 1168-1176.
- [55] L. Infantes, O. Mó, M. Yáñez, M.V. Roux, P. Jiménez, J.Z. Dávalos, M. Temprado, M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, P. Cabildo, R. Claramunt, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 2535-2544.
- [56] I.V. Garist, S.P. Verevkin, J.E. Bara, M.S. Hindman, S.P.O. Danielsen, *J. Chem Eng. Data* 57 (2012) 1803-1809.
- [57] A.R.R.P. Almeida, M.J.S. Monte, *J. Chem Thermodyn.* 44 (2012) 163-168.

-
- [58] Y.I. Aleksandrov, T.R. Osipova, V.F. Yushkevich, *Thermodin. Org. Soedin.* (1982) 42.
- [59] M. Faour, T.S. Akasheh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1985) 811-813.
- [60] P. Jimenez, M.V. Roux, C. Turrión, *J. Chem. Thermodyn.* 21 (1989) 759-764.
- [61] R. Sabbah, L. Perez, *J. Chem.* 52 (1999) 235-240.
- [62] M.M. Williams, W.S. McEwan, R.A. Henry, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 261-267.
- [63] T.F. Fagley, E. Klein, Jr. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 3104-3131.
- [64] A. Finch, P.J. Gardner, A.J. Head, H.S. Majidi, *J. Chem. Thermodyn.* 23 (1991) 1169-1173.
- [65] R.P. Tangri, D.K. Bose, *Thermochim. Acta* 244 (1994) 249-256.
- [66] V.E. Matulisa, O.A. Ivashkevicha, P.D. Elkinda, G.T. Sukhanovb, A.B. Bazylevac, D.H. Zaitsauc, *Journal of Mol. Struct.: THEOCHEM* 854 (2008) 18-25.
- [67] A.V. Blokhin, S.V. Kohut, G.J. Kabo, E.N. Stepurko, Y. U. Paulechka, O.V. Voitkevich, *Thermochim. Acta* 565 (2013) 221-226.
- [68] <http://www.chemspider.com/> (Consultado entre 2012 e 2016).
- [69] C.L. Yaws (Ed.), *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*, William Andrew Inc., New York (2008).
- [70] <http://www.lookchem.com/> (Consultado entre 2012 e 2016).
- [71] M.E. Wieser, N. Holden, T.B. Coplen, J.K. Böhlke, M. Berglund, W.A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, R.D. Loss, J. Meija, T. Hirata, T. Prohaska, R. Schoenberg, G. O'Connor, T. Walczyk, S. Yoneda, X.-K. Zhu, *Pure Appl. Chem.* 85 (2013) 1047-1048.



TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

CAPÍTULO 2

2. Técnicas Experimentais

Ao longo deste trabalho foram utilizadas diversas técnicas para o estudo experimental dos diferentes compostos. Todos os compostos foram purificados de forma a ser obtido o grau de pureza necessário para as determinações experimentais. Além das técnicas de purificação dos compostos, recorreu-se às seguintes técnicas instrumentais para a obtenção dos diversos parâmetros termodinâmicos: calorimetria diferencial de varrimento, calorimetria de combustão em bomba estática, microcalorimetria Calvet de altas temperaturas e método de efusão de Knusen. No presente capítulo serão descritas as técnicas mencionadas, pela ordem referida anteriormente.

2.1. Purificação e análise de pureza

Os compostos estudados experimentalmente foram submetidos a diferentes técnicas de purificação: sublimação a pressão reduzida, recristalização e destilação a pressão reduzida. Os compostos sólidos foram purificados por sublimação a pressão reduzida, exceto o 2-fenilindole que foi recristalizado com etanol e seco a pressão reduzida. A destilação a pressão reduzida foi usada para purificar o 1-etil-2-metilindole, o único composto líquido estudado neste trabalho. Embora alguns dos compostos já apresentassem um grau de pureza inicial relativamente elevado, não deixou de se proceder à sua purificação antes de se iniciarem as medições calorimétricas ou de efusão.

A purificação dos compostos estudados foi, de um modo geral, um processo difícil e muitas vezes moroso. Não foi possível purificar o indole-2-metanol e o 4-metil-2-fenilimidazole, pois estes nunca atingiram o grau de pureza adequado ao estudo termodinâmico. Durante a purificação e manuseamento dos compostos foi necessário ter cuidados acrescidos no caso do 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole, pois apresenta sensibilidade à luz, e no caso do 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole e do 4-metilimidazole que são compostos higroscópicos. Estes dois últimos foram manuseados em atmosfera de azoto.

A pureza de todos os compostos estudados foi avaliada por cromatografia gasosa (gás-líquido). Para essas análises foi usado um cromatógrafo Agilent, modelo Hewlett Packard 4890A, equipado com uma coluna semicapilar HP5 com 15 m de comprimento e 0.53 mm de diâmetro e um detetor de ionização de chama (FID, flame ionization detector) alimentado por hidrogénio com um fluxo de $28 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. A fase estacionária é constituída por 5% de difenilo e 95% de dimetilpolisiloxano. A fase móvel é constituída por um gás arrastador (azoto molecular, $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) e um gás auxiliar (ar comprimido, $307 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). A solubilidade dos compostos foi testada em diversos solventes (dimetilformamida, acetona ou etanol), tendo sido selecionado, em cada caso, o que conduziu a uma melhor separação no cromatograma.

Na tabela 2.1., encontram-se resumidas as informações para os compostos estudados, referentes à sua origem, lote, purezas inicial e final e a indicação da técnica de purificação utilizada.

Tabela 2.1. Origem, purificação e análise de pureza dos compostos estudados.

| Composto | Origem | Lote | Pureza Inicial ^a (%) | Técnica de purificação | Pureza Final ^b (%) |
|-----------------------------------|----------------|------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1-Etil-2-metilindole | Sigma-Aldrich® | 07212LEV | 98.5 | Destilação a pressão reduzida | 99.99 |
| 2-Fenilindole | Sigma-Aldrich® | S27231 | 99.58 | Recristalização com etanol | 99.92 |
| 1-Metil-2-fenilindole | Sigma-Aldrich® | MKBH2247 | 99.9 | Sublimação a pressão reduzida | 99.99 |
| 1-Etil-2-fenilindole | TCI | GK01 | 99.9 | Sublimação a pressão reduzida | 99.98 |
| Ácido indole-2-carboxílico | Sigma-Aldrich® | S11791-255 | 99.3 | Sublimação a pressão reduzida | 99.95 |
| Ácido indole-3-carboxílico | TCI | YMXAA | 98.2 | Sublimação a pressão reduzida | 99.97 |
| Ácido 1-metilindole-3-carboxílico | Sigma-Aldrich® | 75097MJV | 98.0 | Sublimação a pressão reduzida | 99.96 |
| Indole-3-carbaldeído | Sigma-Aldrich® | S03948-136 | 99.9 | Sublimação a pressão reduzida | 99.98 |
| 1-Metilindole-3-carbaldeído | Alfa Aesar® | 10175320 | 99.6 | Sublimação a pressão reduzida | 99.98 |
| 2-Metilindole-3-carbaldeído | Sigma-Aldrich® | 09918cj | 99.9 | Sublimação a pressão reduzida | 99.98 |
| Indole-3-carboxilato de metilo | Alfa Aesar® | 10162116 | 99.4 | Sublimação a pressão reduzida | 99.92 |
| Indole-2-carboxilato de etilo | Alfa Aesar® | 10127775 | 99.6 | Sublimação a pressão reduzida | 99.94 |
| Indole-3-etanol | TCI | 668BB | 99.7 | Sublimação a pressão reduzida | 99.96 |
| 4-Metilimidazole | Alfa Aesar® | 10137046 | 99.0 | Sublimação a pressão reduzida | 99.92 |

(continua na página seguinte)

Tabela 2.1. (continuação)

| Composto | Origem | Lote | Pureza Inicial ^a (%) | Técnica de purificação | Pureza Final ^b (%) |
|--|----------------|-----------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 4,5-Dicianoimidazole | Sigma-Aldrich® | 02109da | 99.9 | Sublimação a pressão reduzida | 99.96 |
| 4-Nitroimidazole | TCI | NMAIC | 100.0 | Sublimação a pressão reduzida | 100.00 |
| 3-Amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | TCI | EQI6I | 99.9 | Sublimação a pressão reduzida | 99.98 |
| 4-Amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triazole | Sigma-Aldrich® | STBF1855V | 99.4 | Sublimação a pressão reduzida | 99.91 |
| 3,5-Diamino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | Sigma-Aldrich® | STBD1483V | 99.7 | Sublimação a pressão reduzida | 99.99 |

^aCertificado de análise do fabricante; ^bAnálise por cromatografia gasosa.

Na tabela 2.2. são apresentadas as temperaturas de fusão dos compostos sólidos, bem como a temperatura ebulição do composto líquido, estudados ao longo deste trabalho, disponíveis na literatura antes de se iniciar este estudo.

Tabela 2.2. Temperaturas de fusão e ebulição.

| Composto | $T_{\text{fusão}}$ K | $T_{\text{ebulição}}$ K |
|--|--------------------------------|----------------------------|
| 1-Etil-2-metilindole (l) | — | 597.65 ^[1] |
| 2-Fenilindole (cr) | 463.35 – 464.35 ^a | — |
| 1-Metil-2-fenilindole (cr) | 371.15 – 373.15 ^[2] | — |
| 1-Etil-2-fenilindole (cr) | 358.25 – 359.15 ^[3] | — |
| Ácido indole-2-carboxílico (cr) | 480.85 – 482.65 ^a | — |
| Ácido indole-3-carboxílico (cr) | 505.15 – 507.15 ^[2] | — |
| Ácido 1-metilindole-3-carboxílico (cr) | 470.15 – 473.15 ^[2] | — |
| Indole-3-carbaldeído (cr) | 471.65 – 473.65 ^a | — |
| 1-Metilindole-3-carbaldeído (cr) | 341.75 – 343.15 ^a | — |
| 2-Metilindole-3-carbaldeído (cr) | 473.15 – 474.15 ^[4] | — |

(continua na página seguinte)

Tabela 1.5. (continuação)

| Composto | $T_{\text{fusão}}$ K | $T_{\text{ebulição}}$ K |
|---|--------------------------------|----------------------------|
| Indole-3-carboxilato de metilo (cr) | 422.65 – 424.25 ^a | — |
| Indole-2-carboxilato de etilo (cr) | 395.15 – 398.15 ^[5] | — |
| Indole-3-etanol (cr) | 332.85 ^a | — |
| 4-Metilimidazole (cr) | 322.45 – 325.35 ^a | — |
| 4,5-Dicianoimidazole (cr) | 447.15 – 451.15 ^[3] | — |
| 4-Nitroimidazole (cr) | 585.15 ^[6] | — |
| 3-Amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole (cr) | 429.55 ^a | — |
| 4-Amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triazole (cr) | 357.15 – 359.15 ^[2] | — |
| 3,5-Diamino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole (cr) | 475.15 – 478.15 ^[2] | — |

^aCertificado de análise do fabricante

2.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica que permite medir a diferença de energia (calor) entre a amostra e uma referência, quando ambas são submetidas a um mesmo tratamento térmico, com controle rigoroso de temperatura, em função do tempo. Desta forma, esta técnica permite obter informações referentes a propriedades físico-químicas, tais como: temperaturas de fusão e de transição vítrea, grau de pureza, entalpia de transição de fase, capacidade calorífica, etc [7].

2.2.1. Generalidades

O facto de os calorímetros DSC serem designados por “diferenciais”, significa que são utilizados dois sensores idênticos para a realização das medições térmicas, um dos quais associado ao cadinho contendo a amostra e o outro ao cadinho de referência. Os calorímetros diferenciais de varrimento podem ser de dois tipos: fluxo de calor e compensação de potência [8].

Nos calorímetros de fluxo de calor (figura 2.1.), é medida a diferença de temperatura, através de termopares, entre a amostra e a referência, sendo esta diferença convertida numa diferença de potencial. Por sua vez, a diferença de potencial é proporcional ao fluxo de calor entre as duas células.

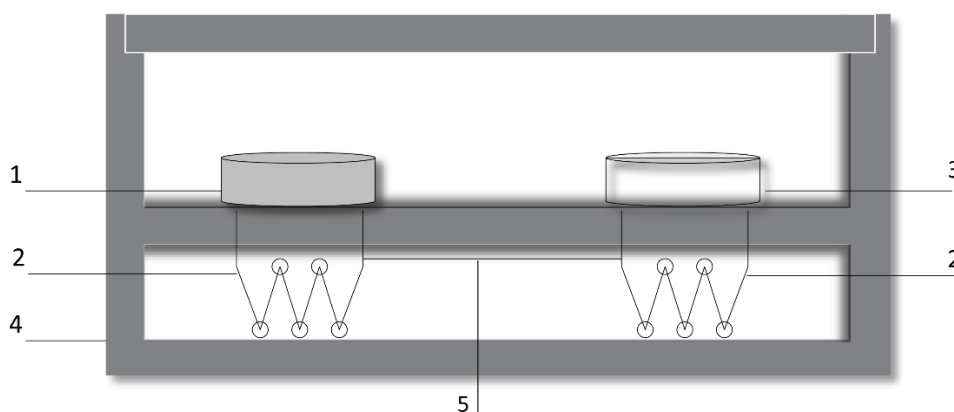


Figura 2.1. Representação esquemática de um calorímetro diferencial de varrimento, de fluxo de calor (1 – Amostra; 2 – Termopilha; 3 – Referência; 4 – Forno; 5 – Ligação entre as termopilhas).

Os calorímetros de compensação de potência (figura 2.2.) possuem duas células onde se colocam a amostra e a referência, equipadas individualmente com um sensor

que mede a temperatura de cada uma delas. Sempre que é detetada uma diferença de temperatura entre as duas células, é ajustada a potência fornecida às resistências de aquecimento de forma eliminar a diferença de temperatura, mantendo assim a temperatura programada ($T_{\text{amostra}} = T_{\text{referência}}$). A diferença de temperatura entre as duas células é detetada pela diferença de potencial, sendo esta proporcional ao calor envolvido no processo.

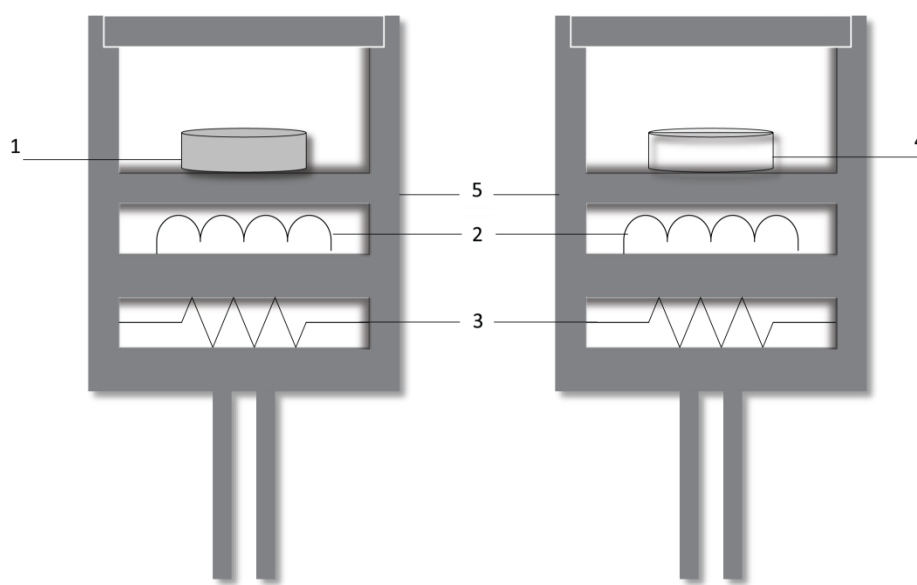


Figura 2.2. Representação esquemática de um calorímetro diferencial de varrimento, de compensação de potência (1 – Amostra; 2 – Sensor de temperatura; 3 – Resistência de aquecimento; 4 – Referência; 5 – Forno).

2.2.2. Condições experimentais

Neste trabalho foi usado um calorímetro comercial PerkinElmer Pyris Diamond, de compensação de potência, cujo modo de funcionamento e a descrição se encontram descritos no respetivo manual ^[9].

As amostras dos compostos estudados neste trabalho foram colocadas em cadinhos de alumínio hermeticamente fechados, variando a massa das amostras entre 5 e 14 mg. O material escolhido para os cadinhos deve-se ao facto de o alumínio, possuir uma elevada condutividade térmica, embora possam ser usados outros materiais. As amostras são seladas para que não haja perdas de massa.

Em cada experiência de DSC utilizou-se uma amostra recentemente purificada, sujeita a uma velocidade de aquecimento de $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, entre a temperatura inicial (298 K) e a temperatura final (aproximadamente 20 K acima da temperatura de fusão), sob

fluxo de azoto. Este fluxo deve ser constante, assegurando que as condições dos diferentes ensaios sejam tão uniformes quanto possível.

2.2.3. Análise de uma curva típica de DSC

A forma e o tamanho de uma curva típica de DSC são determinadas pelas condições escolhidas para a realização da experiência, bem como pelas características da amostra. A figura 2.3. mostra uma curva típica de DSC correspondente à fusão de um material (processo endotérmico), verificando-se duas linhas de base isotérmicas, uma antes e outra depois de se efetuar o aquecimento.

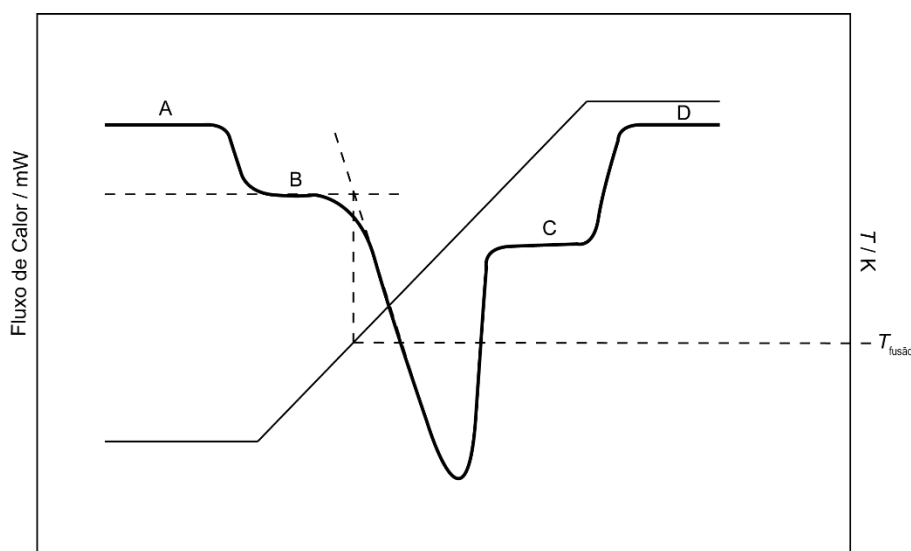


Figura 2.3. Representação esquemática de uma curva de análise térmica de um ensaio de DSC, por compensação de potência (adaptado de [10]). (A) representa a linha de base isotérmica antes do aquecimento e (D) depois da rampa de aquecimento; (B) representa a linha de base inicial e (C) a linha de base final; $T_{\text{fusão}}$ corresponde à temperatura de fusão.

No início e no final de uma experiência de DSC, a temperatura é constante num determinado intervalo de tempo, que corresponde às linhas de base (A) e (D), significando que as células da amostra e da referência se encontram à mesma temperatura. Quando se inicia a rampa de aquecimento, ocorre uma variação da linha de base que está relacionada com capacidade calorífica da amostra, que se deve ao retardamento no aquecimento total da amostra relativamente à referência, ou seja, a potência fornecida à célula de referência é inferior à fornecida à célula da amostra. Atingindo o equilíbrio térmico é possível verificar uma linha de base inicial (B) e outra final (C), antes e depois da fusão do composto, respetivamente. Quando ocorre um

determinado processo físico-químico na amostra o equilíbrio térmico é afetado e a diferença de temperatura entre as duas células vai ser compensada pelo aumento ou diminuição da potência fornecida para que as temperaturas das duas células sejam iguais. A temperatura de fusão é determinada a partir da temperatura do ponto obtido através da interseção da extrapolação da linha de base (B) com a extrapolação da reta que define a variação do fluxo de calor quando o composto funde (T_{onset}). A área do pico é definida a partir da interpolação das linhas de base inicial (B) e final (C).

2.2.4. Calibração

A calibração do DSC tem de ser efetuada nas mesmas condições em que as experiências são realizadas, sendo necessário proceder à calibração da energia e da temperatura. Geralmente, este aparelho é usado para um intervalo de temperaturas alargado, o que leva à necessidade de serem realizadas várias experiências de calibração, usando diferentes calibrantes ^[11].

A calibração da escala de energia foi efetuada por determinação das entalpias molares de fusão padrão para vários calibrantes, sendo a constante de calibração determinada através da equação (2.1), em que $\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal})$ corresponde à entalpia molar de fusão padrão obtida experimentalmente e $\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, lit})$ é a entalpia molar de fusão padrão descrita na literatura.

$$k = \frac{\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal})}{\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, lit})} \quad (2.1)$$

No que concerne à calibração da escala de temperatura, é necessário determinar as temperaturas de fusão usando vários calibrantes ($T_{\text{fusão}}(\text{cal})$), sendo a relação de correção de temperatura dada pela expressão (2.2).

$$\Delta T = T_{\text{fusão}}(\text{cal}) - T_{\text{fusão}}(\text{cal, lit}) \quad (2.2)$$

A partir da representação gráfica da diferença de temperatura em função da temperatura de fusão obtida para as diferentes experiências é possível determinar os parâmetros a, b e c de acordo com a função de ajuste aos resultados (2.3).

$$\Delta T = a + b \cdot T_{\text{fusão}}(\text{cal}) + c \cdot T_{\text{fusão}}^2(\text{cal}) \quad (2.3)$$

As experiências de calibração foram efetuadas por outros investigadores ^[12], tendo sido utilizados os seguintes calibrantes: ácido benzóico, naftaleno, antraceno, 1,3,5-trifenilbenzeno, ácido difenilacético, perileno, *o*-terfenilo e ácido 4-metoxibenzóico. O valor da constante de calibração (k) obtida na calibração da energia foi 1.0613 e os valores dos parâmetros de calibração obtidos na calibração da temperatura foram os seguintes: $a = 1.16127 \mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$, $b = -1.43554 \times 10^{-2} \mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ e $c = 5.84666 \times 10^{-5} \mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

2.2.5. Entalpia molar de fusão padrão

Considera-se que as experiências de DSC ocorrem a volume constante devido ao facto de a amostra ser colocada em cadinhos hermeticamente fechados. Relativamente ao processo de fusão, apenas estão envolvidas fases condensadas, o que leva a uma variação de pressão muito pequena, podendo ser desprezada. Assim, admitindo que as experiências de fusão de um composto ocorrem em condições próximas de pressão constante, poderá considerar-se que a energia interna do processo, $\Delta_{\text{cr}}^1 U_{\text{m}}$, é aproximadamente igual à entalpia do mesmo, $\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}$. Como a pressão no interior do cadinho durante o processo de fusão é aproximadamente igual à pressão nas condições padrão ($p^0 = 0.1 \text{ MPa}$), pode-se considerar a aproximação expressa na relação (2.4).

$$\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}} \cong \Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^0 \quad (2.4)$$

A entalpia molar de fusão padrão, $\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^0$, pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^0 = \frac{k \cdot Q \cdot M}{m} \quad (2.5)$$

em que k corresponde à constante de calibração, Q ao calor envolvido no processo de fusão, M à massa molar do composto e m à massa de composto colocada no cadinho.

2.2.6. Intervalo de incerteza

Os valores obtidos para as temperaturas de fusão e entalpias molares de fusão padrão para cada composto estudado são apresentados sob a forma $(\bar{x} \pm 2\sigma)$ em que \bar{x}

é a média aritmética dos valores da propriedade obtidos em n ($n \geq 5$) determinações independentes e σ corresponde ao desvio padrão da média dos resultados. O seu cálculo efetua-se usando a equação (2.6).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2.6)$$

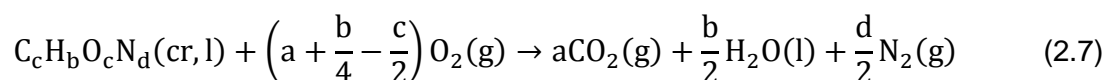
2.3. Calorimetria de Combustão em Bomba Estática

A calorimetria de combustão é uma técnica que permite determinar as entalpias de formação de compostos orgânicos de baixa reatividade, em fase condensada. Esta técnica permite medir a energia envolvida numa reação de oxidação completa de um composto, realizada a volume constante e em excesso de oxigénio ($p = 3.04 \text{ MPa}$), sob condições rigorosamente conhecidas. A reação de combustão deve ser rápida e completa sendo necessário dispor de uma caracterização precisa dos estados inicial e final do processo, ou seja, impõe-se conhecer rigorosamente a composição qualitativa e quantitativa dos reagentes e produtos de reação.

Os calorímetros de combustão em bomba estática são, vulgarmente, do tipo isoperibol, sendo a temperatura da vizinhança mantida constante, independentemente da temperatura do calorímetro propriamente dito. A vizinhança deverá possuir uma capacidade calorífica elevada e a resistência térmica entre esta e o calorímetro deve ser bem definida. Consequentemente, existem trocas de calor entre os dois meios, sendo estas devidamente controladas de forma a permitir determinar a quantidade de calor transferida. A energia da reação é calculada através da medição da variação de temperatura do líquido calorimétrico em que está mergulhado o vaso reacional.

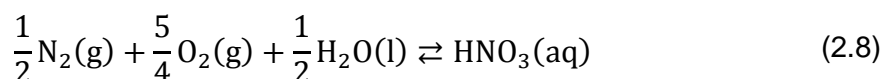
Comparando as variações de temperatura ocorridas na combustão de um padrão termoquímico com as verificadas na combustão do composto em estudo, é possível calcular a energia de combustão deste. Posteriormente, esta energia deve ser corrigida para o estado padrão ($p^0 = 0.1 \text{ MPa}$) – correções de Washburn ^[13], e para uma temperatura de referência ($T = 298.15 \text{ K}$).

A energia molar de combustão padrão, $\Delta_c U_m^0$, de compostos sólidos ou líquidos que contenham carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto pode ser determinada utilizando um calorímetro de combustão com bomba estática. Esta técnica foi utilizada para todos os compostos estudados neste trabalho, cujas fórmulas moleculares satisfazem a fórmula geral $C_c H_b O_c N_d$. A reação que ocorre durante a combustão destes compostos, em seio de oxigénio, é representada pela equação geral (2.7).



Para que no final da reação toda a água formada no decurso da reação esteja no estado líquido, é necessário que a reação ocorra numa atmosfera saturada de vapor de água, razão pela qual se coloca, inicialmente, no interior da bomba de combustão 1.00 cm^3 de água desionizada.

Aproximadamente 90% do azoto presente no composto surge como azoto molecular nos produtos de combustão ^[14], o restante aparece na forma de ácido nítrico aquoso, formado de acordo com a equação química (2.8). Algum ácido nítrico formado poderá resultar também da oxidação do azoto que contamina a atmosfera de oxigénio.



2.3.1. Descrição do calorímetro de combustão

O calorímetro de combustão de bomba estática usado neste trabalho é baseado no modelo do calorímetro de Dickinson ^[15], tendo sido originalmente construído nos laboratórios do National Physical Laboratory ^[16], em Teddington. Após uma passagem pelo Departamento de Química da Universidade de Manchester ^[17], foi instalado no Centro de Investigação em Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, onde sofreu algumas alterações com o objetivo de modernizar o sistema e automatizar a aquisição de dados no decurso das experiências ^[18].

Este sistema calorimétrico é constituído, essencialmente, por três componentes: bomba de combustão, vaso calorimétrico e banho termostatzado. A técnica de utilização e a descrição pormenorizada do equipamento encontram-se na literatura ^[16-18].

2.3.1.1. Bomba estática de combustão

A bomba estática de combustão, esquematizada na figura 2.4., é construída em aço inoxidável e tem um volume interno de 0.290 dm³, estando a sua cabeça equipada com duas válvulas, uma de entrada e outra de saída de gases, além de dois elétrodos, um dos quais se encontra isolado e o outro está em contacto com a bomba. Na válvula de entrada está adaptado um tubo cuja extremidade oposta se encontra abaixo do cadinho com o objetivo de minimizar possíveis perturbações do seu conteúdo, durante o enchimento da bomba com oxigénio. O contacto entre os dois elétrodos é estabelecido por um fio de platina que, quando é atravessado por uma corrente elétrica proveniente da descarga de um condensador de capacidade 1400 µF, provoca a ignição da amostra, sendo usado como rastilho um fio de algodão. No tubo da entrada de gases, encontra-se suspenso um suporte onde assenta o cadinho com a amostra do composto a estudar. A bomba é fechada pela adaptação da cabeça ao respetivo corpo, seguida de aperto manual de um colar na rosca do corpo da bomba.

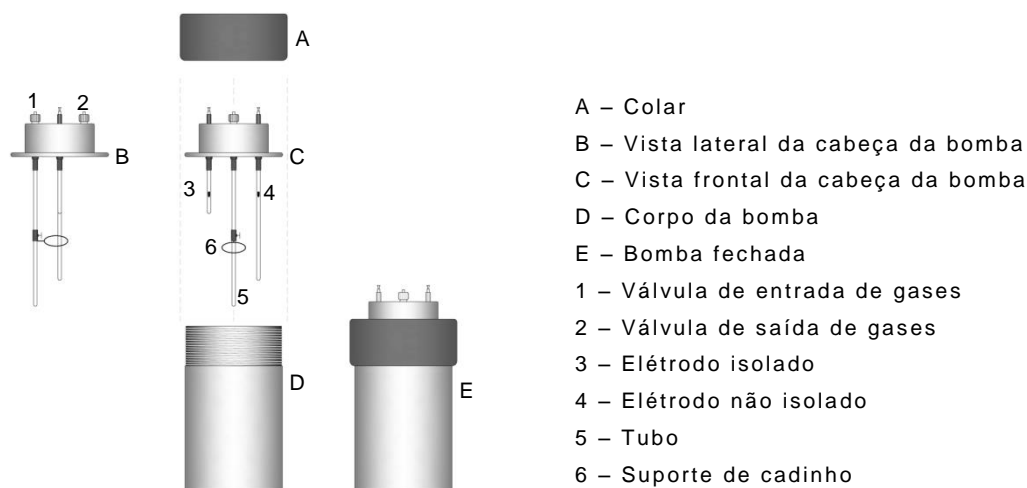


Figura 2.4. Esquema da bomba estática de combustão (adaptado de ^[19]).

2.3.1.2. Vaso Calorimétrico

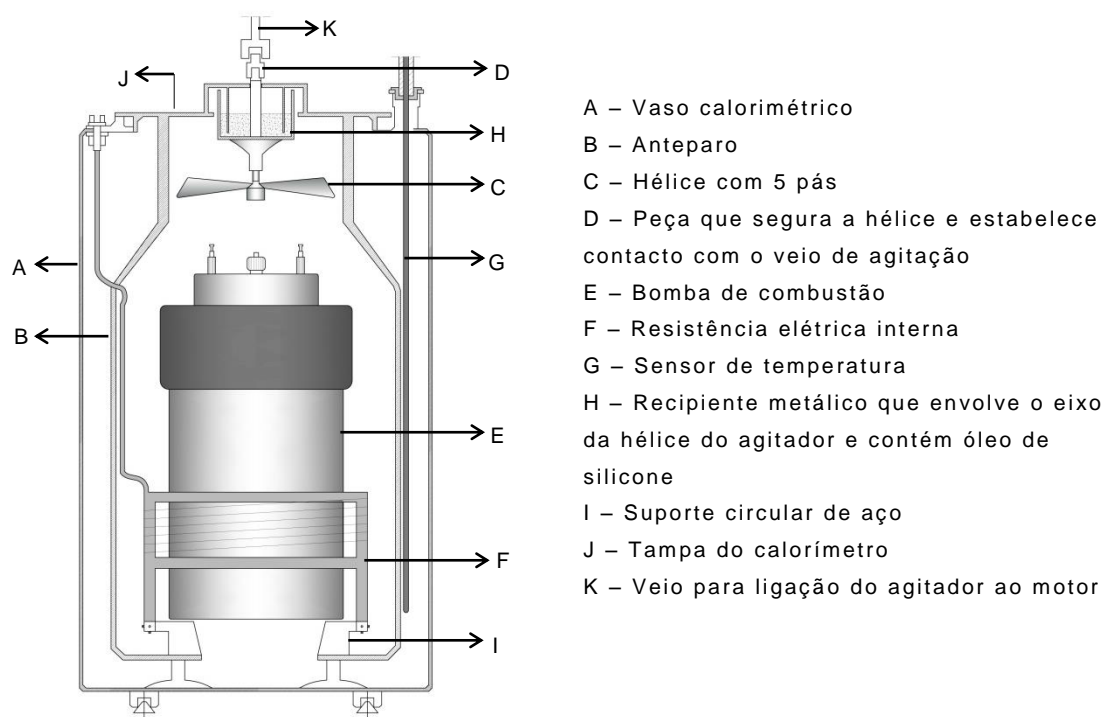


Figura 2.5. Representação esquemática do calorímetro de bomba estática ^[19].

Na figura 2.5 encontra-se esquematizado o vaso calorimétrico com a bomba de combustão no seu interior. Este apresenta uma forma cilíndrica e é constituído por cobre com revestimento de ródio (polido na parte externa). Na tampa encontra-se uma hélice com cinco pás, acoplada a um motor (Dunkermotor/1500 rpm), cuja rotação (cerca de

8 Hz) permite a circulação da água a velocidade constante. A base da hélice contém óleo de silicone com o objetivo de regular o movimento de rotação e impedir a perda de vapor de água. Para medir a temperatura da água usa-se um sensor de temperatura (Thermometrics, standard serial No.1030), com uma precisão superior a $\pm 10^{-4}$ K, cuja sonda é introduzida num orifício existente na tampa do vaso calorimétrico.

O vaso calorimétrico é introduzido num vaso metálico isotérmico, revestido exteriormente por cortiça aglomerada. A dimensão e forma do vaso isotérmico permitem que a distância entre a superfície externa do vaso calorimétrico e o interior do vaso isotérmico seja uniforme (1 cm).

2.3.1.3. Banho termostatzado

O vaso isotérmico encontra-se ligado a um tanque que tem uma capacidade de 40 dm³, sendo a temperatura controlada a cerca de 301 K através de um controlador de temperatura TRONAC PTC 41. Este tanque está equipado com uma resistência auxiliar de aquecimento, uma serpentina de refrigeração, um agitador de pás e uma bomba centrífuga, permitindo a circulação da água termostatzada entre o vaso isotérmico e o tanque.

2.3.2. Procedimento experimental

Antes de se efetuar uma experiência calorimétrica é necessário preparar o banho termostatzado. Para que haja circulação de água entre o tanque e o vaso isotérmico, é ligada a bomba centrífuga. A seguir, liga-se o agitador e a resistência auxiliar que permite o aquecimento da água até cerca de (301 ± 10^{-3}) K, temperatura à qual o banho vai ser termostatzado, ligando-se de imediato o controlador de temperatura.

A forma de preparação das amostras depende do estado físico das mesmas. Quando a amostra se encontra no estado sólido é pulverizada e prensada sob a forma de pastilha, sendo posteriormente pesada (balança Mettler AE 240, precisão $\pm 10^{-5}$ g) num cadinho de platina. Quando a amostra é líquida é encerrada num saco de melinex ou de polietileno e o conjunto é pesado dentro do cadinho de platina, tendo o saco em que a amostra é encerrada e o cadinho de platina sido pesados previamente. Em algumas situações, é necessário usar auxiliares de combustão tornando-se necessário efetuar também a pesagem destes. Há compostos que requerem procedimentos adicionais, caso apresentem sensibilidade ao ar, à luz ou sejam higroscópicos. Se forem

compostos sensíveis ao ar ou higroscópicos, as amostras têm de ser preparadas em atmosfera inerte e encerradas em sacos de melinex antes de se proceder à pesagem, de forma a não serem expostas ao ar; se forem sensíveis à luz, as amostras deverão ser preparadas de forma a serem sujeitas à menor luminosidade possível.

O cadinho contendo a amostra é colocado no respetivo suporte, o fio de platina é colocado entre os elétrodos de forma a estabelecer o contacto elétrico entre eles; em seguida, é colocado o fio de algodão, previamente pesado, sendo uma das extremidades presa no fio de platina e a outra extremidade colocada por baixo da amostra. Após a adição de 1.00 cm^3 de água desionizada no fundo da bomba, esta é convenientemente fechada e procede-se duas vezes ao seu desarejamento com oxigénio à pressão de 1.5 MPa. Por fim, a bomba é pressurizada com oxigénio até 3.04 MPa, à temperatura ambiente.

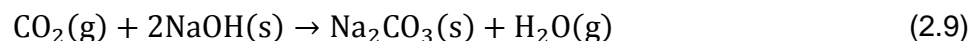
A bomba é, então, colocada dentro do vaso calorimétrico, procede-se à ligação entre os elétrodos da bomba e os terminais de ignição e fecha-se o vaso calorimétrico colocando a respetiva tampa.

Em seguida, o vaso calorimétrico é colocado dentro do vaso isotérmico, introduzindo-se cerca de 2900.0 g (Mettler PM 11-N, precisão $\pm 10^{-1}$ g) de água destilada no vaso calorimétrico, efetuam-se os contactos elétricos no vaso calorimétrico e fecha-se este e o vaso isotérmico. Após este procedimento, é introduzido o sensor de temperatura no interior do vaso calorimétrico e ligada a agitação.

Liga-se, então, o computador e inicia-se a aquisição de dados usando o programa Labtermo ^[20,21]. Através da resistência interna do calorímetro, procede-se ao aquecimento do fluido calorimétrico até ser atingida a temperatura de 297.92 K. Quando a água atinge a temperatura de 297.99 K, estando a variação de temperatura já regularizada, inicia-se o registo da mesma de 10 em 10 segundos, de forma a serem obtidas no mínimo 100 leituras. Quando a temperatura da água atinge 298.15 K é provocada a ignição da amostra fazendo a descarga do condensador através do fio de platina, sendo registada a diferença de potencial antes e depois da ignição. Em seguida, são efetuadas mais 200 leituras de temperatura, para definir os períodos principal e final.

No final de cada experiência de combustão, o sistema é desmontado e procede-se à análise dos produtos de combustão contidos na bomba. A extensão da reação de combustão de um composto é determinada pela massa de dióxido de carbono produzida e para isso procede-se à recolha dos gases contidos no interior da bomba. A bomba é ligada ao sistema de recolha de dióxido de carbono, constituído por um tubo de vidro em forma de U, que contém perclorato de magnésio anidro para reter o vapor de água proveniente do interior da bomba, seguido de dois tubos de absorção (figura

2.6.), também de vidro, contendo hidróxido de sódio (ascarite) e perclorato de magnésio anidro, respetivamente, para reagir com o dióxido de carbono, de acordo com a equação (2.9), e reter o vapor de água formado na reação.



Os tubos de absorção estão ligados em série a um manómetro que permite controlar a velocidade de saída dos gases. Antes de serem usados, estes tubos têm de ser desarejados com oxigénio e pesados (balança Mettler toledo - AT201, precisão $\pm 10^{-5}$ g). A velocidade de saída dos gases do interior da bomba deve ser feita lentamente, até que a pressão no interior da bomba iguale a pressão atmosférica. Em seguida, a bomba é pressurizada com oxigénio a 1.5 MPa, e esvaziada novamente. Para garantir que todo o dióxido de carbono é totalmente removido do interior da bomba, este procedimento é repetido. Por fim, os tubos de absorção são fechados e quando se encontrarem termicamente estabilizados procede-se à pesagem dos mesmos, sendo assim possível calcular a massa de dióxido de carbono formada na reação de combustão.

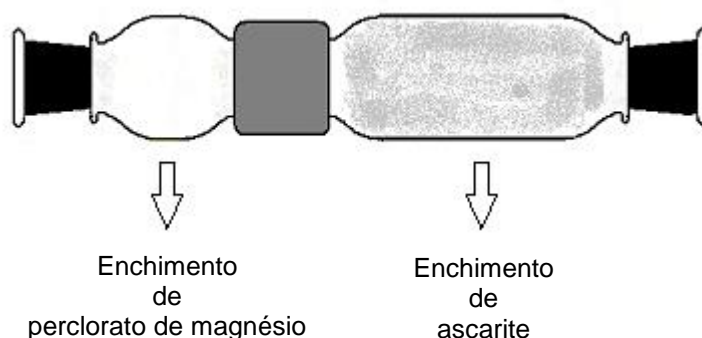


Figura 2.6. Tubo de absorção (adaptado de [22]).

No final da recolha de dióxido de carbono, a bomba é aberta e verifica-se se todo o composto foi convenientemente queimado e/ou se há resíduos de carbono no seu interior. Se esses resíduos existirem, tiverem massa inferior a 1 mg e estiverem confinados ao cadinho, a experiência não é rejeitada, caso estejam fora do cadinho, a experiência tem de ser rejeitada.

Em seguida a bomba é lavada interiormente com água desionizada e a quantidade de ácido nítrico formada (equação 2.8) é analisada por volumetria de ácido-base, usando como titulante uma solução de hidróxido de sódio e como indicador o vermelho de metilo.

2.3.3. Auxiliares de combustão

Nem sempre as combustões são limpas e completas, o que faz com possa ser necessário utilizar auxiliares de combustão para evitar a formação de produtos indesejados [23]. Também podem ser usados para aumentar o ΔT_{ad} , caso este seja muito baixo. Estas substâncias devem ser de fácil combustão e ter uma energia de combustão bem definida.

No presente trabalho foi usado o *n*-hexadecano (Aldrich, pureza > 0.99) como auxiliar de combustão, no estudo dos seguintes compostos: indole-3-carbaldeído, 2-metilindole-3-carbaldeído, ácido indole-3-carboxílico, 4-nitroimidazole e 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole. Foram usadas amostras de *n*-hexadecano provenientes de dois lotes diferentes no estudo dos compostos citados, cujos valores de energia mássica de combustão padrão, $\Delta_c u^0$, foram $-(47150.4 \pm 3.6) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [24] (estudo dos dois primeiros compostos) e $-(47136.7 \pm 2.3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [25] (estudo dos três últimos compostos).

Nos ensaios de combustão do 1-etil-2-metilindole, as amostras líquidas foram encerradas em sacos de Melinex®, cuja energia mássica de combustão padrão é $\Delta_c u^0 = -(22902 \pm 5) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [26].

2.3.4. Cálculo da variação de temperatura (ΔT_{ad})

Como já foi referido anteriormente, o calorímetro utilizado neste estudo é do tipo isoperibol, logo a variação de temperatura observada durante a reação de combustão não corresponde apenas a esta, mas também traduz outros efeitos, designadamente as trocas de calor com o banho exterior e calor de agitação.

A curva característica da variação da temperatura em função do tempo de uma experiência de combustão está esquematizada na figura 2.7., onde se podem identificar três períodos distintos: período inicial, período principal e período final. Os períodos inicial e final correspondem à variação de temperatura do calorímetro que é devida à transferência de calor entre o calorímetro e a vizinhança (banho termostatizado) e ao calor proveniente da agitação do líquido calorimétrico. O período principal corresponde à variação de temperatura acentuada, devida, principalmente, à reação de combustão, existindo também a contribuição dos efeitos térmicos anteriormente mencionados.

Na figura 2.7., T_v corresponde à temperatura a que se encontra o banho termostatizado e T_∞ representa temperatura de convergência, isto é, a temperatura que a água do calorímetro atingiria ao fim de um tempo infinito.

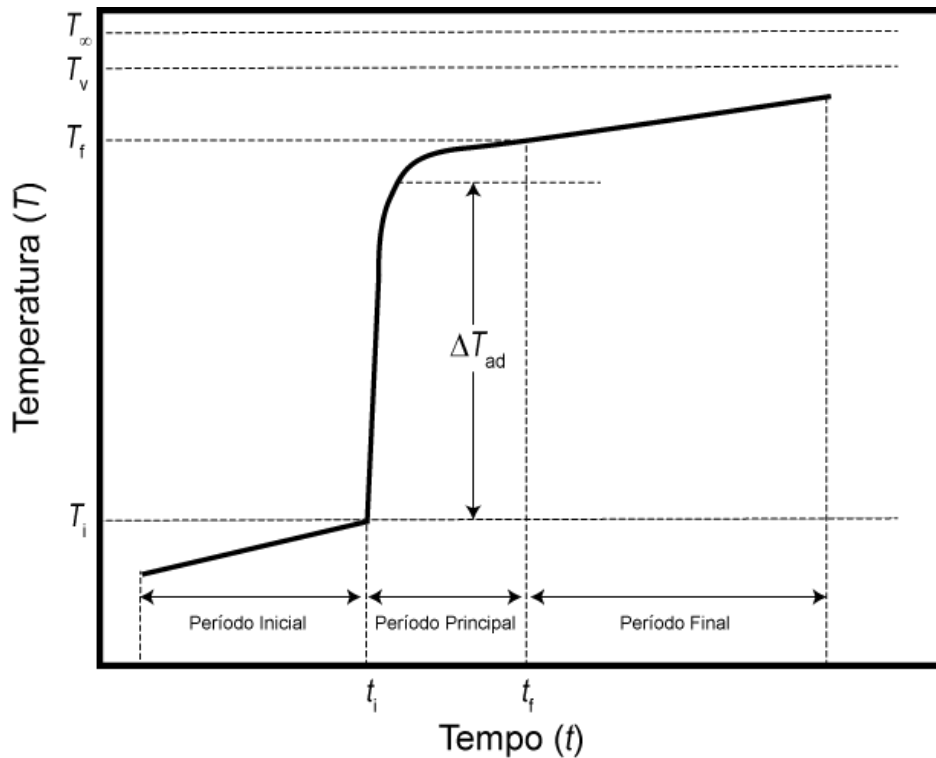


Figura 2.7. Curva típica de temperatura em função do tempo, numa experiência de combustão.

No período principal observa-se uma elevação de temperatura ($T_f - T_i$), em que T_i e T_f correspondem às temperaturas observadas nos instantes inicial e final deste mesmo período. Como já foi referido anteriormente, esta elevação de temperatura não corresponde apenas à reação de combustão, então para determinar a variação de temperatura apenas devida à reação de combustão, ΔT_{ad} , é necessário calcular um termo corretivo, ΔT_{corr} , para quantificar as contribuições térmicas devidas a outros efeitos. Este termo corretivo pode ser calculado pelo método descrito por Coops *et al.* [27], assumindo que aqueles efeitos térmicos são uniformes durante a experiência.

A variação de temperatura adiabática pode ser calculada a partir da variação de temperatura observada no calorímetro isoperibol através da expressão (2.10). Nos ensaios calorimétricos o valor de ΔT_{ad} foi determinado usando o programa de computador “Labtermo” [20,21].

$$\Delta T_{ad} = (T_f - T_i) + \Delta T_{corr} \quad (2.10)$$

Nos períodos inicial e final, a variação de temperatura observada pode ser calculada a partir da equação (2.11), em que a variação da temperatura do líquido calorimétrico devido à agitação, u , é constante, e o aumento da temperatura devido às

fugas térmicas é proporcional à diferença das temperaturas entre o banho exterior (T_v) e o vaso calorimétrico (T),

$$\frac{dT}{dt} = u + k(T_v - T) \quad (2.11)$$

sendo a constante de arrefecimento representada por k .

A temperatura do calorímetro, T , na ausência de qualquer reação, tenderá para uma temperatura limite designada por temperatura de convergência (T_∞). Ao fim de um longo período de tempo, considerado infinito, $T = T_\infty$ e o termo dT/dt anula-se, logo a equação (2.11) transforma-se na equação (2.12).

$$T_v = T_\infty - \frac{u}{k} \quad (2.12)$$

Substituindo a equação (2.12) na (2.11) obtém-se a relação (2.13).

$$\frac{dT}{dt} = k(T_\infty - T) \quad (2.13)$$

Considerando $(dT/dt)_i = g_i$ e $(dT/dt)_f = g_f$ para as temperaturas médias $T_{m,i}$ e $T_{m,f}$, relativas aos períodos inicial e final, respetivamente, é possível calcular o valor da constante de arrefecimento, k , a partir da equação (2.13) e a temperatura de convergência através da relação (2.15).

$$k = \frac{g_i - g_f}{T_{m,f} - T_{m,i}} \quad (2.14)$$

$$T_\infty = T_{m,i} + \frac{g_i}{k} = T_{m,f} + \frac{g_f}{k} \quad (2.15)$$

Por integração da equação (2.13), obtém-se o termo corretivo, ΔT_{corr} , utilizado no cálculo da variação de temperatura adiabática, ΔT_{ad} (equação 2.10), através da expressão seguinte:

$$\Delta T_{\text{corr}} = -k \int_{t_i}^{t_f} (T_\infty - T) dt = -k(T_\infty - T_m)(t_f - t_i) \quad (2.16)$$

em que T_m representa a temperatura média do período principal (equação (2.17)).

$$T_m = \frac{1}{t_f - t_i} \int_{t_i}^{t_f} T \, dt \quad (2.17)$$

No período principal não é possível estabelecer uma expressão analítica simples para a função $T = f(t)$, logo o valor de T_m não pode ser obtido diretamente da equação (2.17). Neste trabalho, o valor da temperatura média do período principal, foi determinado pelo método de Regnault-Pfaundler (regra dos trapézios) [27,28]. Este método consiste na divisão da área abaixo da curva correspondente ao período principal, por um número adequado de trapézios. Para cada trapézio, calcula-se uma temperatura média (T'_m, T''_m, \dots) que corresponde ao valor médio da base do trapézio (a, b, c, \dots). Neste caso, as bases dos trapézios são todas iguais, já que o registo de temperaturas é feito de 10 em 10 s e a cada um destes registos corresponde uma temperatura média. O valor de T_m corresponde à média pesada dos valores de T'_m dada pela equação (2.18).

$$T_m = \frac{aT'_m + bT''_m + cT'''_m + \dots}{a + b + c + \dots} \quad (2.18)$$

2.3.5. Calibração do sistema calorimétrico

A calibração do calorímetro é um procedimento indispensável, que permite determinar o equivalente energético do calorímetro, E , isto é, a quantidade de energia necessária para elevar, de uma unidade, a temperatura do calorímetro. O equivalente energético do calorímetro relaciona a quantidade de energia fornecida ao sistema, Q , com a respetiva variação da temperatura corrigida para condições de adiabaticidade, ΔT_{ad} , de acordo com a equação (2.19).

$$E = \frac{Q}{\Delta T_{ad}} \quad (2.19)$$

O equivalente energético do calorímetro pode ser determinado por calibração química ou elétrica. Na calibração química é efetuada a combustão de uma substância

padrão, cuja energia mássica de combustão foi determinada por um Laboratório de Certificação, ou seja, a energia libertada proveniente da combustão de uma massa de amostra padrão calorimétrico, rigosamente conhecida e a respetiva variação de temperatura provocada, permitem determinar o equivalente energético do calorímetro. Na calibração elétrica, o mesmo parâmetro, é obtido pelo fornecimento de uma quantidade de energia elétrica, rigorosamente conhecida, que se dissipa por efeito de Joule, provocando uma variação de temperatura.

O calorímetro utilizado neste trabalho foi calibrado quimicamente, tendo sido usado o ácido benzóico, pois obedece a todos os requisitos para ser considerado um padrão termoquímico ^[29], tais como: elevado grau de pureza, não ser sensível ao ar e à luz, não ser hidroscópico, ser pouco volátil à temperatura ambiente, ser facilmente comprimido sob forma de pastilha e ser queimado quantitativamente na bomba em atmosfera de oxigénio. Foi utilizado o ácido benzóico (NBS Standard Reference Material 39j), com um valor certificado de energia mássica de combustão, $\Delta_c u(AB) = -(26434 \pm 3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[30], para as seguintes condições de bomba:

- reação de combustão realizada numa bomba de volume constante, em oxigénio à pressão de 3.0 MPa e à temperatura de 298.15 K;
- massas de ácido benzóico, m_{AB} , e de água, m_{H_2O} , inicialmente colocadas no interior da bomba, expressas em gramas, são numericamente iguais ao triplo do volume interno da bomba, expresso em decímetros cúbicos.

Caso as condições experimentais sejam ligeiramente diferentes das estabelecidas anteriormente, o valor certificado da energia mássica de combustão do ácido benzóico pode ser corrigido. Então, a energia mássica de combustão do ácido benzóico para as condições de bomba, $\Delta_c u(AB)$, é calculada a partir do valor certificado, $\Delta_c u(AB, \text{cert})$, aplicando um fator multiplicativo de correção, f , de acordo com a expressão (2.20).

$$\Delta_c u(AB) = f \cdot \Delta_c u(AB, \text{cert}) \quad (2.20)$$

O fator f é calculado a partir da equação seguinte:

$$f = 1 + 10^{-6} \left[200 (p - 3.0) + 42 \left(\frac{m_{AB}}{V} - 3 \right) + 30 \left(\frac{m_{H_2O}}{V} - 3 \right) - 45 (T - 298.15) \right] \quad (2.21)$$

em que p é a pressão inicial de oxigénio, em megapascal; m_{AB} é a massa de ácido benzóico, em gramas; m_{H_2O} é a massa de água, introduzida inicialmente na bomba, em

gramas; V é o volume interno da bomba, em decímetros cúbicos; e T é a temperatura absoluta a que a combustão é referida.

O erro máximo de f é da ordem de grandeza de 15×10^{-6} [27], para as seguintes condições experimentais: $2.0 \text{ MPa} < p < 4.0 \text{ MPa}$, $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} < \frac{m_{AB}}{V} < 4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} < \frac{m_{H_2O}}{V} < 4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ e $293.15 \text{ K} < T < 313.15 \text{ K}$.

Durante uma experiência de combustão há variação do conteúdo do calorímetro devido à reação de combustão que transforma reagentes em produtos com diferentes capacidades caloríficas, fazendo com que o valor de E varie durante a experiência, assim como de experiência para experiência. Podemos, então, definir dois equivalentes energéticos, E_i para o estado inicial e E_f para o estado final.

$$E_i = \varepsilon_{\text{cal}} + \varepsilon_i \quad (2.22)$$

$$E_f = \varepsilon_{\text{cal}} + \varepsilon_f \quad (2.23)$$

ε_i e ε_f resultam do somatório das capacidades caloríficas [27] das espécies presentes nos estados inicial e final, respetivamente, através das expressões (2.24) e (2.25) e ε_{cal} é o equivalente energético do sistema calorimétrico sem reagentes no interior da bomba.

$$\begin{aligned} \varepsilon_i = & C_V(O_2) n_i(O_2) + c_p(H_2O, l) m(H_2O, l) + C_V(H_2O, g) n_i(H_2O, g) \\ & + c_p(AB) m(AB) + c_p(alg) m(alg) + c_p(Pt) m_i(Pt) \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_f = & C_V(O_2) n_f(O_2) + C_V(CO_2, g) n_f(CO_2, g) + C_V(H_2O, g) n_f(H_2O, g) \\ & + c_p(Pt) m_f(Pt) + c_p(sol) m(sol) \end{aligned} \quad (2.25)$$

em que

| | |
|---|--|
| $C_V(O_2), C_V(H_2O, g)$ e $C_V(CO_2, g)$ | representam a capacidade calorífica molar, a volume constante, do oxigénio, do vapor de água e do dióxido de carbono, respetivamente; |
| $c_p(H_2O, l), c_p(AB), c_p(alg), c_p(Pt)$ e $c_p(sol)$ | representam, respetivamente, a capacidade calorífica mássica, a pressão constante, da água no estado líquido, do ácido benzóico, do fio de algodão, da platina e da solução final; |

$n_i(\text{O}_2)$, $n_f(\text{O}_2)$, $n_i(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$, $n_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ e $n_f(\text{CO}_2, \text{g})$ representam, a quantidade inicial de oxigénio, a quantidade final de oxigénio, a quantidade inicial de vapor de água, a quantidade final de vapor de água e a quantidade final de dióxido de carbono, respetivamente;

$m(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$, $m(\text{AB})$, $m(\text{alg})$, $m_i(\text{Pt})$, $m_f(\text{Pt})$ e $m(\text{sol})$ representam, respetivamente, a massa de água líquida, de ácido benzóico, do fio de algodão, a massa inicial e final de platina e a massa da solução da bomba.

Para a determinação do equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia, ε_{cal} , é necessário ter em conta todas as contribuições energéticas provenientes da combustão da amostra de ácido benzóico, das substâncias auxiliares e das reações laterais. A variação da energia interna relativamente ao processo de bomba isotérmico, ΔU_{PBI} , a $T = 298.15 \text{ K}$ quantifica todas essas contribuições energéticas, de acordo com a seguinte expressão:

$$\Delta U_{\text{PBI}} = \Delta U_{\text{AB}} + \Delta U_{\text{alg}} + \Delta U_{\text{HNO}_3} + \Delta U_{\text{ign}} - \Delta U_{\text{carb}} \quad (2.26)$$

onde

ΔU_{AB} representa a variação de energia interna de combustão do ácido benzóico nas condições de bomba;

ΔU_{alg} corresponde à energia de combustão do fio de algodão de fórmula empírica $\text{CH}_{1.868}\text{O}_{0.843}$, que resulta do produto entre a massa de algodão e o valor da energia mássica de combustão padrão do algodão, $\Delta_c u^0 = -16240 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ [27];

ΔU_{HNO_3} é energia de formação de uma solução aquosa de ácido nítrico $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a partir de $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, sendo $\Delta U_{\text{m}}^0(\text{HNO}_3) = -59.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [31];

ΔU_{ign} é a energia de ignição calculada por $\Delta U = -\frac{1}{2} C (V_i^2 - V_f^2)$, em que C é a capacidade do condensador ($1400 \mu\text{F}$) e V_i e V_f os valores da diferença de potencial do condensador, nos instantes inicial e final, respetivamente;

ΔU_{carb} representa a energia de combustão do carbono formado em combustões incompletas, que resulta do produto entre a massa de carbono e o respetivo valor da energia mássica de combustão, $\Delta_c u^0 = -33 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ [27].

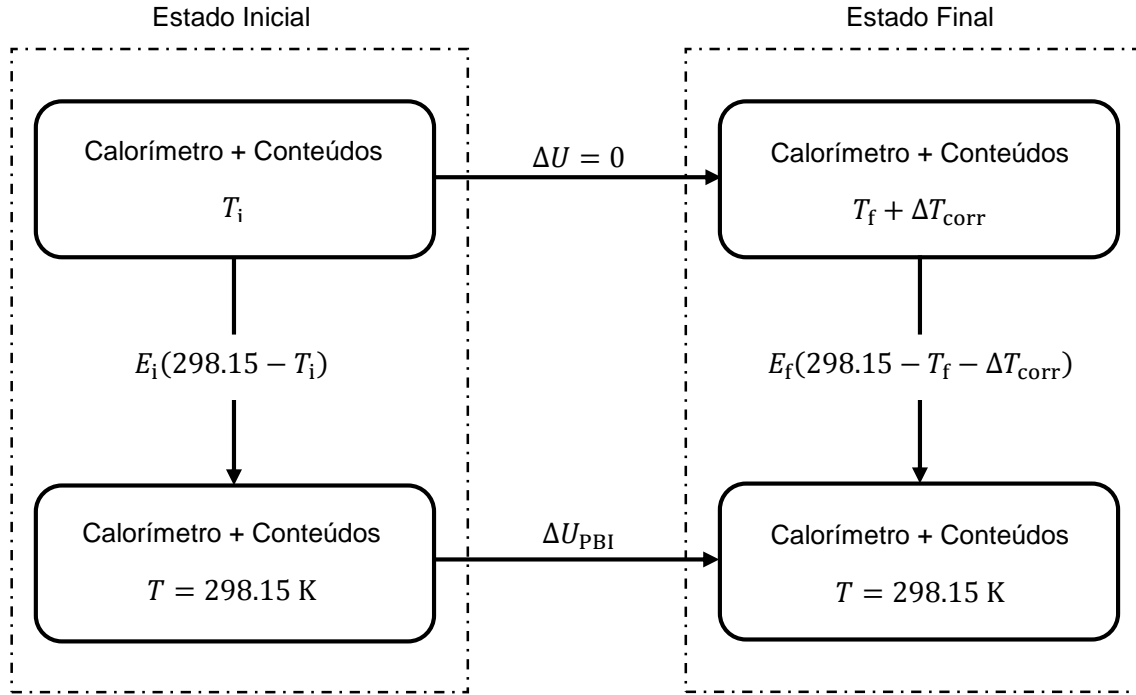


Figura 2.8. Ciclo termoquímico para a determinação do equivalente energético.

A determinação do equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia, ε_{cal} , para as experiências de calibração, baseia-se no ciclo termoquímico da figura 2.8., considerando as relações (2.22) e (2.23), sendo calculado através da equação (2.27).

$$\varepsilon_{\text{cal}} = \frac{-\Delta U_{\text{PBI}} + \varepsilon_i(T_i - 298.15) + \varepsilon_f(298.15 - T_f - \Delta T_{\text{corr}})}{\Delta T_{\text{ad}}} \quad (2.27)$$

2.3.6. Energia de combustão padrão

O valor da variação de energia interna referente ao processo de bomba isotérmico ($T = 298.15 \text{ K}$), ΔU_{PBI} , após a determinação do valor do equivalente energético do calorímetro, ε_{cal} , é calculado a partir da seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{PBI}} = & -[\varepsilon_{\text{cal}} + \Delta m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] \Delta T_{\text{ad}} + \varepsilon_i(T_i - 298.15) \\ & + \varepsilon_f(298.15 - T_f - \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}} \end{aligned} \quad (2.28)$$

em que $\Delta m(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ é a diferença entre a massa de água adicionada ao vaso calorimétrico e a massa de água de referência (2900.0 g).

A temperatura a que é efetuada a ignição da amostra, $T = (298.150 \pm 0.001)$ K, coincide com a temperatura inicial, T_i , logo a expressão (2.28) pode ser simplificada obtendo-se a expressão (2.29).

$$\Delta U_{\text{PBI}} = -[\varepsilon_{\text{cal}} + \Delta m(\text{H}_2\text{O}, l) c_p(\text{H}_2\text{O}, l) + \varepsilon_f] \Delta T_{\text{ad}} + \Delta U_{\text{ign}} \quad (2.29)$$

A variação de energia interna correspondente ao processo de bomba isotérmico ΔU_{PBI} , traduz o valor da variação de energia associada à reação de combustão, bem como as contribuições energéticas relativas a reações de combustão de substâncias auxiliares, a reações laterais e à formação de eventuais resíduos de carbono. Além disso, nem os reagentes nem os produtos de reação se encontram nos respetivos estados padrão, sendo necessário proceder a correções energéticas, ΔU_{Σ} , designadas por correções de Washburn ^[13], tornando o valor da energia interna do processo (referente a condições padrão) independente das condições de bomba utilizadas. Estas correções encontram-se descritas de forma detalhada na literatura, sendo apresentadas neste contexto apenas as de maior importância para os estados inicial e final de uma experiência de combustão.

Estado inicial, $\Delta U_{\Sigma, i}$:

- compressão das fases gasosa, líquida e sólida;
- dissolução do oxigénio e azoto na fase líquida;
- evaporação da água na bomba até saturação da fase gasosa.

Estado final, $\Delta U_{\Sigma, f}$:

- descompressão das fases líquida e gasosa e remoção dos gases;
- diluição da fase líquida até se obter uma solução de cerca de $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em HNO_3 ;
- condensação do vapor de água formado.

Estas correções permitem o cálculo da energia de combustão padrão, $\Delta_c U^0$, onde reagentes e produtos de combustão se encontram nos respetivos estados padrão, através do valor de ΔU_{PBI} à temperatura de referência.

O ciclo termoquímico apresentado na figura 2.9, permite relacionar a variação da energia interna associada ao processo de bomba isotérmico, ΔU_{PBI} , a $T = 298.15$ K, com a energia de combustão padrão, $\Delta_c U^0$, tendo em conta as correspondentes correções energéticas, ΔU_{Σ} .

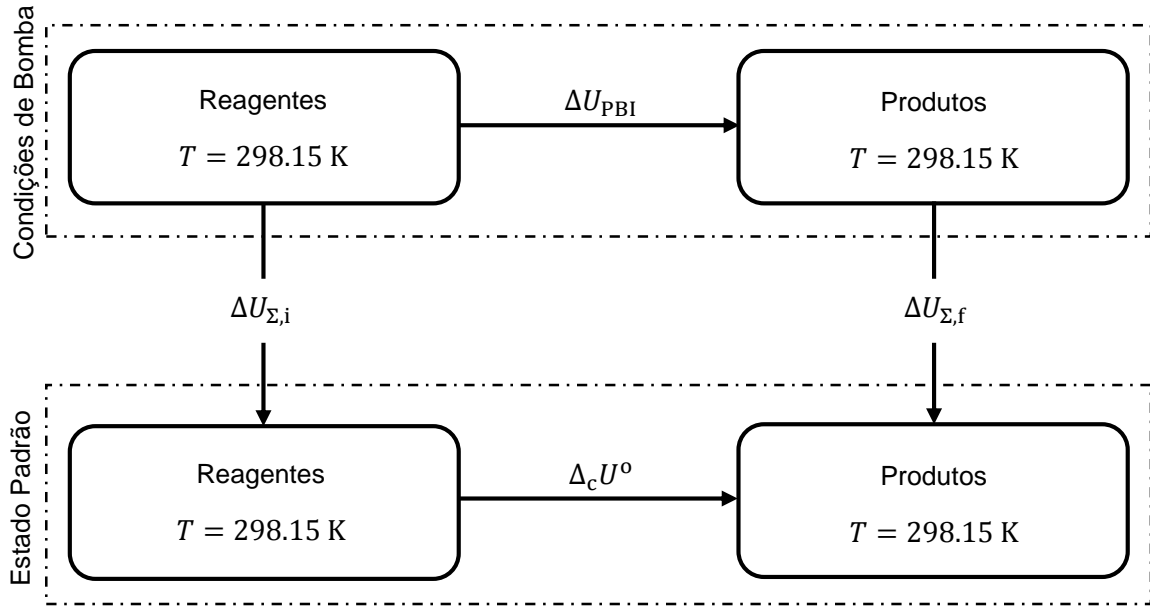


Figura 2.9. Ciclo termoquímico para a determinação da energia de combustão padrão, aplicando as correções de Washburn.

De acordo com o esquema apresentado na figura 2.9., a energia de combustão padrão pode ser determinada a partir da expressão (2.30), onde ΔU_{Σ} representa a variação de energia relativa às correções de Washburn, calculada pela equação (2.31).

$$\Delta_c U^o = \Delta U_{PBI} - \Delta U_{\Sigma} \quad (2.30)$$

$$\Delta U_{\Sigma} = \Delta U_{\Sigma,i} - \Delta U_{\Sigma,f} \quad (2.31)$$

Então o valor de energia mássica de combustão padrão, $\Delta_c u^o$, de um dado composto, à temperatura de referência $T = 298.15 \text{ K}$, pode ser calculada com base na expressão (2.32).

$$\Delta_c u^o = \frac{\Delta U_{PBI} - \sum_i \Delta_c U_i - \sum_j \Delta_r U_j - \Delta U_{\Sigma} + \Delta U_{carb}}{m_{comp}} \quad (2.32)$$

Nesta expressão, $\sum_i \Delta_c U_i$ (equação 2.33) é o somatório das variações de energia interna associadas à combustão de todas as eventuais substâncias auxiliares (energia interna de combustão do algodão, energia interna de combustão do *n*-hexadecano ou melinex), $\sum_j \Delta_r U_j$ (equação 2.34) é o somatório da variação de energia interna relativa a

processos e a reações laterais (energia fornecida para a ignição e variação de energia interna de formação de uma solução de ácido nítrico), ΔU_{carb} é a variação de energia interna de combustão do resíduo de carbono eventualmente formado e m_{comp} é a massa do composto.

$$\sum_i \Delta_c U_i = \Delta U_{\text{alg}} + \Delta U_{n\text{-hexadec}} + \Delta U_{\text{melinex}} \quad (2.33)$$

Alguns dos termos foram definidos anteriormente, sendo

$\Delta U_{n\text{-hexadec}}$ representa a energia de combustão do *n*-hexadecano, que resulta do produto entre a massa de *n*-hexadecano e o valor da energia mássica de combustão padrão do *n*-hexadecano;

$\Delta U_{\text{melinex}}$ representa a energia de combustão do melinex, de fórmula empírica: $((\text{C}_2\text{H}_4\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_x)$, que resulta do produto entre a massa de melinex e valor da energia mássica de combustão padrão do melinex, $\Delta_c u^0 = -(22902 \pm 5) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ [26].

$$\sum_j \Delta_r U_j = \Delta U_{\text{ign}} + \Delta U_{\text{HNO}_3} \quad (2.34)$$

Todos os termos usados na equação (2.34) já se encontram definidos na secção 2.3.5.

Sabendo o valor de energia mássica de combustão padrão, $\Delta_c u^0$, determinado para cada composto e conhecendo a massa molar do composto, M_{comp} , expressa em $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, é possível calcular a energia molar de combustão padrão, $\Delta_c U_{\text{m}}^0$:

$$\Delta_c U_{\text{m}}^0 = \Delta_c u^0 \cdot M_{\text{comp}} \quad (2.35)$$

2.3.7. Entalpia molar de formação padrão, no estado condensado

Com base no valor da energia molar de combustão padrão do composto, $\Delta_c U_{\text{m}}^0$, é possível determinar a correspondente entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_{\text{m}}^0$, através da expressão (2.36).

$$\Delta_c H_{\text{m}}^0 = \Delta_c U_{\text{m}}^0 + p\Delta V \quad (2.36)$$

De acordo com Cox e Pilcher ^[32], pode-se assumir que as espécies gasosas intervenientes apresentam um comportamento próximo da idealidade, devido ao erro introduzido por esta aproximação poder ser desprezado quando comparado com a incerteza associada aos valores das energias mássicas de combustão padrão. Então, a expressão (2.36) pode ser simplificada:

$$\Delta_c H_m^0 = \Delta_c U_m^0 + \Delta n RT \quad (2.37)$$

em que Δn corresponde à variação de quantidade de substância em fase gasosa durante a reação de combustão, R é a constante dos gases ($R = 8.314471 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[33]) e T é a temperatura de referência.

Os valores da entalpia molar de formação padrão, nos estados cristalino ou líquido $\Delta_f H_m^0$, para compostos de fórmula molecular $C_a H_b O_c N_d$, referem-se à reação de combustão (2.7) e são determinados através da expressão (2.38), em que $\Delta_f H_m^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -(393.51 \pm 0.13) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[33] e $\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -(285.830 \pm 0.040) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[33].

$$\Delta_f H_m^0(C_a H_b O_c N_d, \text{cr}, \text{l}) = a \Delta_f H_m^0(\text{CO}_2, \text{g}) + \frac{b}{2} \Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_c H_m^0 \quad (2.38)$$

2.3.8. Intervalo de incerteza

Os valores de cada propriedade são apresentados na forma $(\bar{x} \pm \sigma)$, em que \bar{x} é a média aritmética de n ($n \geq 6$) determinações independentes e σ corresponde ao desvio padrão da média de uma série de determinações experimentais. Assim, o cálculo efetua-se através da expressão (2.39).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2.39)$$

De acordo com o proposto por Rossini ^[34] e, posteriormente, por Olofsson ^[35], os intervalos de incerteza associados aos valores das energias e entalpias molares de combustão padrão apresentam-se como o dobro do desvio padrão da média e incluem as incertezas associadas à calibração e às substâncias auxiliares usadas. O desvio

padrão total da média da energia molar de combustão padrão é calculado a partir da expressão seguinte:

$$\frac{\sigma_{\Delta_c U_m^o}}{\Delta_c U_m^o} = 2 \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\Delta_c u_{\text{comp}}^o}}{\Delta_c u_{\text{comp}}^o}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\varepsilon_{\text{cal}}}}{\varepsilon_{\text{cal}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta_c u_{\text{AB}}}}{\Delta_c u_{\text{AB}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta_c u_{\text{aux}}^o}}{\Delta_c u_{\text{aux}}^o}\right)^2} \quad (2.40)$$

onde $\sigma_{\Delta_c u_{\text{comp}}^o}$ representa o desvio padrão da média da energia mássica de combustão padrão do composto, $\sigma_{\varepsilon_{\text{cal}}}$ corresponde ao desvio padrão da média do equivalente energético do calorímetro, $\sigma_{\Delta_c u_{\text{AB}}}$ é o desvio padrão da média da energia mássica de combustão do ácido benzoico e $\sigma_{\Delta_c u_{\text{aux}}^o}$ representa o desvio padrão da média da energia mássica de combustão padrão da substância auxiliar, os restantes parâmetros já foram definidos anteriormente.

Para a entalpia molar de formação padrão, o valor da incerteza associada inclui as incertezas associadas à entalpia molar de combustão padrão e as incertezas de todos os valores das entalpias molares de formação padrão de todas as outras espécies que intervêm na reação de combustão.

2.4. Microcalorimetria Calvet

No presente trabalho, foram determinadas as entalpias molares de sublimação ou de vaporização padrão, para alguns dos compostos estudados, utilizando um método direto, a microcalorimetria Calvet de altas temperaturas. Os princípios de funcionamento deste microcalorímetro Calvet encontram-se descritos na literatura [36,37].

A determinação experimental da entalpia molar padrão numa transição entre a fase condensada e a fase gasosa, permite uma estimativa das interações intermoleculares na fase condensada. Nos métodos diretos é determinada a energia envolvida no processo de sublimação ou vaporização de uma quantidade de composto rigorosamente conhecida, utilizando calorímetros apropriados.

O microcalorímetro Calvet é um calorímetro de fluxo de calor constituído, essencialmente, por duas células calorimétricas idênticas (célula de experiência e célula de referência) dispostas simetricamente no interior de um bloco metálico de elevada capacidade calorífica e de grandes dimensões, a temperatura constante. Cada uma das células está rodeada por um elevado número de termopares, ligados em série formando uma termopilha (figura 2.10.).

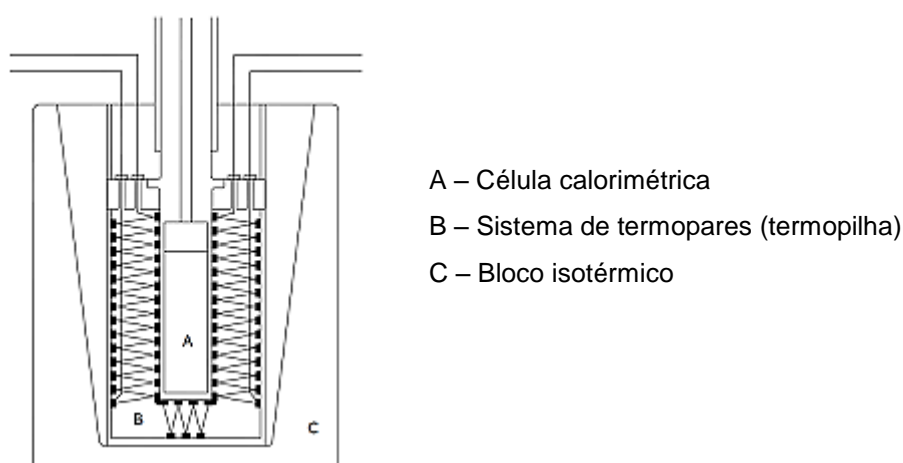


Figura 2.10. Esquema da ligação dos termopares em torno de cada célula calorimétrica [19].

A termopilha possui uma elevada condutividade térmica, de forma a assegurar o contacto térmico entre a célula e a vizinhança, o que possibilita a medição da diferença de potencial entre ambos. A termopilha que se encontra em torno da célula de experiência permite medir a diferença de temperatura entre a célula e a vizinhança devida ao processo em estudo e a flutuações térmicas da vizinhança, a termopilha que envolve a célula de referência permite quantificar a diferença de temperatura entre a

célula e a vizinhança devida, apenas, às flutuações térmicas da vizinhança. Assim, é possível determinar os efeitos térmicos relativos apenas ao processo em estudo.

Os termopares que rodeiam as duas células calorimétricas estão ligados em oposição e, portanto, a diferença de temperatura entre as duas células é mantida nula, desde que não haja qualquer perturbação do sistema. Desta de forma, é possível eliminar as flutuações de temperatura que possam ocorrer no bloco isotérmico, devido a estas serem perçecionadas de igual modo pelas duas células. Durante o processo de transição de fase de um composto, a célula de experiência fica a uma temperatura diferente da célula de referência, considerando-se que o zero de temperatura, relativamente à célula de experiência, é estabelecido pela célula de referência, o que implica que a diferença de temperatura medida entre as duas células seja apenas devida ao processo em estudo. Esta variação de temperatura é diretamente proporcional à diferença de potencial, já que esta é independente da temperatura do bloco metálico, de acordo com a expressão (2.41)

$$V = V_2 - V_1 = k (T_2 - T_1) \quad (2.41)$$

Nesta relação, V é a diferença de potencial total entre as duas células, em que a célula de experiência tem diferença de potencial V_1 e a célula de referência tem diferença de potencial V_2 , que se encontram à temperatura T_1 e T_2 , respetivamente, e k a corresponde à constante de calibração.

Na determinação de entalpias de sublimação foi utilizada a técnica de sublimação, em alto vácuo, desenvolvida por Skinner *et al.* [38], posteriormente, esta técnica foi adaptada, por Ribeiro da Silva *et al.* [39], para determinação de entalpias de vaporização.

A designação de microcalorimetria deve-se à elevada sensibilidade da técnica, que permite o uso de pequenas quantidades de amostra, medindo de forma precisa pequenas quantidades de calor.

2.4.1. Descrição do microcalorímetro

O microcalorímetro Calvet de altas temperaturas utilizado neste trabalho é comercializado pela Setaram, modelo HT1000D [40] e encontra-se representado esquematicamente na figura 2.11. Este sistema calorimétrico pode ser dividido em três partes: o bloco calorimétrico, as células calorimétricas e o sistema de vácuo.

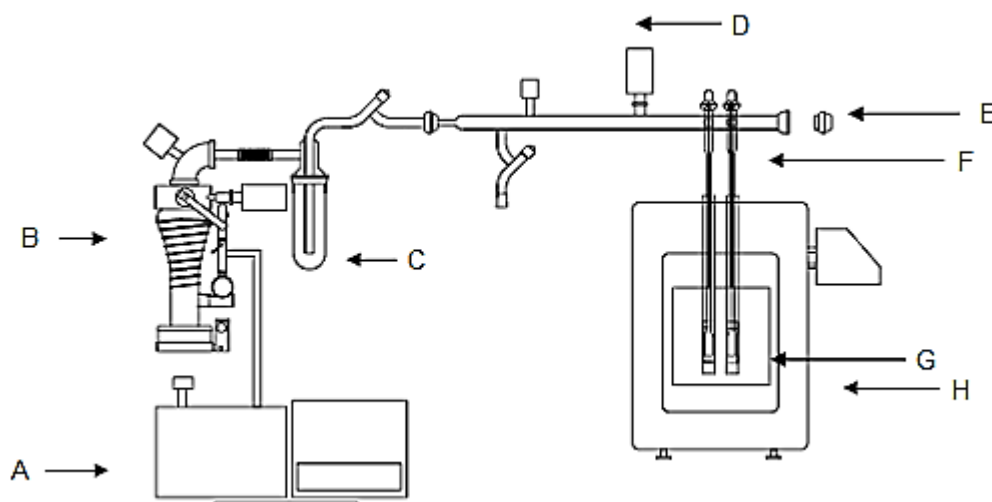


Figura 2.11. Representação esquemática do microcalorímetro Calvet ^[41] (A – Bomba rotativa de vácuo; B – Bomba difusora de vácuo; C – *Trap* de vidro; D – Manómetros de Pirani e Penning; E – Linha de vácuo; F – Células calorimétricas, G – Bloco isotérmico, H – Bloco calorimétrico).

2.4.1.1. Bloco calorimétrico

O microcalorímetro é constituído por um bloco isotérmico de grandes dimensões e elevada capacidade calorífica, revestido exteriormente por um material cerâmico, contendo no seu interior duas cavidades idênticas, dispostas simetricamente, onde se introduzem as duas células calorimétricas. Cada uma das células calorimétricas encontra-se envolvida por 496 termopares (Pt-Pt/Rh), agrupados em 16 camadas e distribuídos de forma regular em torno das mesmas.

A temperatura do sistema calorimétrico é controlada e regulada por um sistema de controlo Setaram G11, que também regista o sinal da diferença de potencial entre as termopilhas. As duas termopilhas estão ligadas em oposição, sendo a diferença de potencial resultante amplificada e digitalizada pelo mesmo controlador.

2.4.1.2. Células calorimétricas

As células calorimétricas (figura 2.12) são feitas de vidro *pyrex*, apresentam forma cilíndrica com 12 mm de diâmetro interno e 50 mm de comprimento, que se prolongam por um tubo de vidro até ao exterior do calorímetro, através da qual se introduzem os capilares de experiência e de referência e é estabelecida a ligação das células ao

sistema de vácuo. Cada uma das células calorimétricas está inserida num cilindro de *Kanthal*, de forma a favorecer o contato térmico com o bloco metálico.

Quando os compostos são pouco voláteis, tendem a cristalizar nas paredes do prolongamento das células calorimétricas, impedindo a realização de medições consecutivas. Para que possam ser efetuadas medições consecutivas, é introduzido um segundo tubo de *pyrex*, mais fino, dentro de cada um dos tubos que ligam cada célula calorimétrica ao exterior. Estes podem ser retirados e limpos, sem perturbar o equilíbrio térmico das células calorimétricas.

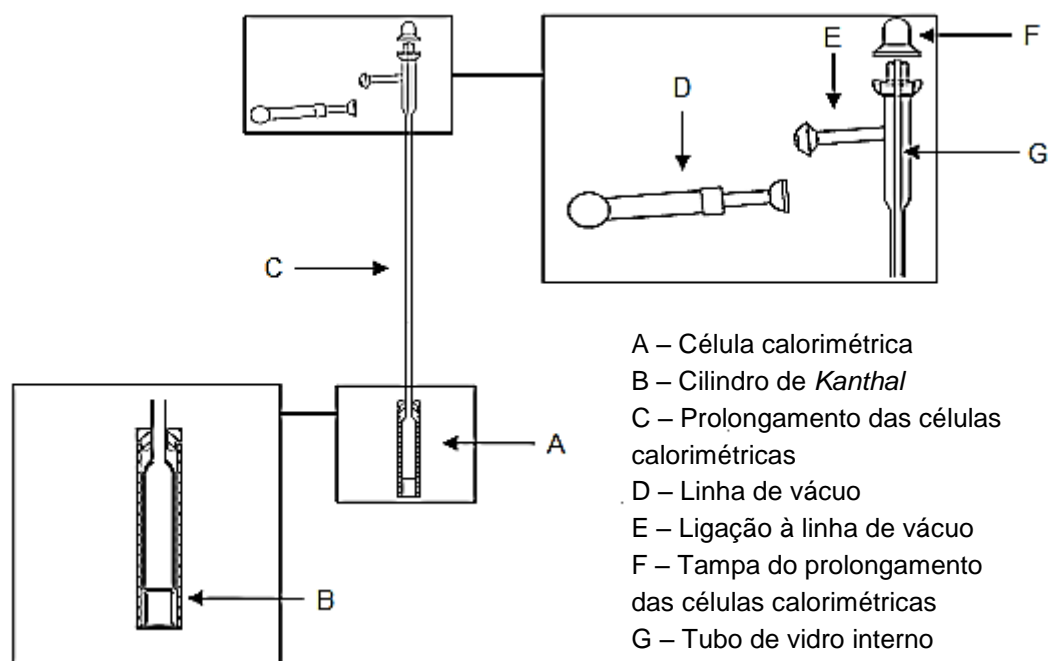


Figura 2.12. Esquema de uma das células calorimétricas do microcalorímetro Calvet e ampliações da célula calorimétrica e do topo do prolongamento da célula calorimétrica (adaptado de ^[22]).

2.4.1.3. Sistema de vácuo

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba rotativa (Edwards, modelo RV5), que é usada para efetuar um vácuo primário no sistema, e por uma bomba difusora (Edwards, modelo Diffstak 63), utilizada para fazer um vácuo mais eficiente. Esta linha do sistema de vácuo encontra-se ligada a uma *trap* de vidro, refrigerada num dewar contendo azoto líquido, que evita a passagem de vapores provenientes das amostras em estudo para as bombas, devido à condensação dos mesmos. A pressão no interior do sistema é medida usando dois manómetros: um do tipo Pirani (Edwards, modelo

APG-M), para medir o vácuo primário, e outro manómetro do tipo Penning (Edwards, modelo AIM-S), para medir o vácuo mais eficiente.

2.4.2. Procedimento experimental

Em cada experiência são usados dois capilares de vidro com massas compreendidas entre 20 e 25 mg, sendo a sua diferença inferior a 0.1 mg, de modo a que as correções térmicas relativas ao vidro sejam o mais pequenas possível. Em seguida, introduz-se o composto a estudar num dos capilares (cerca de 5 mg), previamente pesado, determinado-se a massa de composto por pesagem do capilar vazio e após conter a amostra, sendo o outro capilar usado como referência. Em todas as pesagens efetuadas é utilizada uma microbalança (Microbalance Mettler Toledo, UMT2) com uma precisão de $\pm 0.1 \mu\text{g}$.

É iniciada a aquisição de dados, usando o programa Setsoft^[42] e após ser atingido o equilíbrio térmico entre as células e o bloco calorimétrico, são introduzidos os dois capilares (capilar de experiência e capilar de referência), praticamente em simultâneo, nas respetivas células calorimétricas.

Quando o sistema atinge a temperatura T , é efetuado vazio no sistema, começando por se fazer um pré-vácuo com a bomba rotativa e, depois, um vácuo mais eficiente, com a bomba difusora.

A experiência termina quando é atingido o equilíbrio térmico entre as duas células, à temperatura T predefinida. A ligação ao sistema de vácuo é fechada e introduz-se ar na linha de vácuo, para a que as duas células possam ser abertas.

2.4.3. Calibração do microcalorímetro

2.4.3.1. Calibração de temperatura

No decurso deste trabalho, o microcalorímetro foi sujeito a calibração em dois momentos distintos^[41,43]. Nas duas calibrações foi usado um mini sensor de temperatura (Pt 100, classe A 1/10 (Labfacility)), estabelecendo-se a relação entre a temperatura real, T_{real} (°C), e a temperatura medida pelo controlador de temperatura Setaram G11, T_{G11} (°C), traduzida pelas expressões (2.42)^[41] e (2.43)^[43].

$$T_{\text{real}} = 1.0054 T_{\text{G11}} - 3.822 \quad (2.42)$$

$$T_{\text{real}} = 1.0 T_{\text{G11}} - 3.5 \quad (2.43)$$

2.4.3.2. Ensaios a branco

Como os capilares não são exatamente iguais e as duas células têm diferentes sensibilidades face a perturbações térmicas, torna-se necessário efetuar correções de branco, para contabilizar esse efeito no fluxo de calor. Nos ensaios a branco, são lançados pares de capilares vazios em ambas as células calorimétricas, com massas compreendidas entre 20 a 30 mg e entre 20 a 25 mg, respetivamente, na primeira e segunda calibração, a diferentes temperaturas.

A partir dos resultados obtidos é possível determinar a correção entálpica resultante, $\Delta H_{\text{corr}}(\text{brancos})$, em mJ, através das equações (2.44) e (2.45), no caso da primeira calibração ^[41] e da segunda calibração ^[43], respetivamente.

$$\Delta H_{\text{corr}}(\text{brancos}) = -20.3902 + (-0.88204 m_{\text{exp}} + 0.816818 m_{\text{ref}}) \Delta T + 1.814894 \Delta T \quad (2.44)$$

$$\Delta H_{\text{corr}}(\text{brancos}) = -20.3 + (-0.716 m_{\text{exp}} + 0.702 m_{\text{ref}}) \Delta T + 0.443 \Delta T \quad (2.45)$$

Nestas relações, (2.44) e (2.45), m_{exp} é a massa do capilar de experiência, m_{ref} a massa do capilar de referência, ambas expressas em mg, ΔT é a diferença entre temperatura das células calorimétricas e a temperatura ambiente, expressa em K. Assim, o valor da correção entálpica dos brancos, $\Delta H_{\text{corr}}(\text{brancos})$, obtido a partir das expressões (2.44) e (2.45), é subtraído ao valor entálpico total, ΔH , obtendo-se o valor entálpico corrigido, ΔH_{corr} , de acordo com a equação (2.46).

$$\Delta H_{\text{corr}} = \Delta H - \Delta H_{\text{corr}}(\text{brancos}) \quad (2.46)$$

2.4.3.3. Calibração do sistema calorimétrico

O fluxo de calor entre as células e a vizinhança é detetado pelos termopares existentes em torno das células das calorimétricas, mas como nem toda a superfície de cada célula está totalmente envolvida pelos termopares há a possibilidade de existência de fugas térmicas, tornando-se assim necessário proceder à calibração deste sistema, de forma a que estas fugas sejam contabilizadas. Esta calibração permite determinar

uma constante de calibração, k , específica para cada temperatura. Esta constante de calibração permite relacionar o calor envolvido no processo em estudo, Q , e a área correspondente no termograma, $(\int V dt)$, que traduz a variação da entalpia associada ao processo, de acordo com a expressão (2.47).

$$Q = k \int V dt \quad (2.47)$$

O microcalorímetro Calvet pode ser calibrado eletricamente ou quimicamente. Neste trabalho foi usada a calibração química, que consiste na sublimação ou vaporização de uma substância padrão cujo valor da entalpia molar de sublimação ou de vaporização é rigosamente conhecido. A escolha do calibrante vai depender do intervalo de temperaturas para o qual o composto é utilizado como calibrante. Neste trabalho foram usados os seguintes calibrantes: *n*-undecano, no caso da vaporização, antraceno e naftaleno, para a sublimação, em diferentes gamas de temperatura. Todos os calibrantes usados são recomendados como padrões primários ^[44], encontrando-se na tabela 2.3. um resumo das suas características.

Tabela 2.3. Temperaturas e entalpias molares de sublimação ou vaporização padrão das substâncias recomendadas como calibrantes.

| Substância | Intervalo de T K | $\Delta_{cr,l}^g H_m^o$ (cal, teórico, 298.15 K) |
|--------------------|-----------------------|--|
| | | KJ · mol ⁻¹ |
| <i>n</i> -Undecano | 294 – 382 | 56.6 ± 0.6 ^[44] |
| Naftaleno | 250 – 353 | 72.6 ± 0.6 ^[44] |
| Antraceno | 338 – 360 | 101.9 ± 1.3 ^[45] |

O valor da entalpia de transição de fase (vaporização ou sublimação) do calibrante, $\Delta_{cr,l,298.15 K}^{g,T} H_m^o$ (cal, exp), à temperatura T , é calculado a partir da seguinte expressão:

$$\Delta_{cr,l,298.15 K}^{g,T} H_m^o$$
 (cal, exp) = $\frac{Q_{cal} \cdot M}{m}$ (2.48)

em que Q_{cal} representa o calor necessário para a sublimação ou vaporização do calibrante, após efetuada a correção dos brancos, M é a massa molar do calibrante e m a massa da amostra de calibrante.

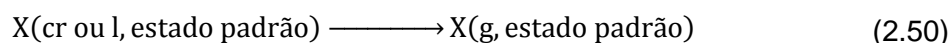
Sabendo o valor variação de entalpia correspondente à transição de fase do calibrante, $\Delta_{\text{cr,l},298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\text{cal, teórico})$, para uma dada temperatura T , calculado a partir dos valores descritos na literatura, é possível determinar a constante de calibração, k , a uma determinada temperatura T , através da expressão (2.49).

$$k = \frac{\Delta_{\text{cr,l},298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\text{cal, teórico})}{\Delta_{\text{cr,l},298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\text{cal, exp})} \quad (2.49)$$

2.4.4. Entalpia molar de transição de fase padrão

2.4.4.1. Correções para o estado padrão

A entalpia molar de sublimação/vaporização padrão à temperatura T , $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T)$, de um determinado composto, corresponde à variação entálpica do processo isotérmico traduzido em (2.50).



O estado padrão referido no processo (2.50), à temperatura T , pode ser definido por ^[32]:

- para um sólido, como o estado correspondente à sua forma cristalina mais estável à pressão de 10^5 Pa, a essa temperatura;
- para um líquido, como o estado correspondente ao líquido puro à pressão de 10^5 Pa, a essa temperatura;
- para um gás, como o estado correspondente ao do gás ideal à pressão de 10^5 Pa, a essa temperatura, em que o seu conteúdo entálpico é equivalente ao do estado do gás real, a pressão nula, a essa mesma temperatura.

O ciclo termoquímico representado na figura 2.13., mostra a relação entre a entalpia molar de sublimação/vaporização padrão, à temperatura T , $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T)$, com a entalpia molar de sublimação/vaporização medida à pressão de saturação do vapor, p_v , à mesma temperatura, $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(T)$.

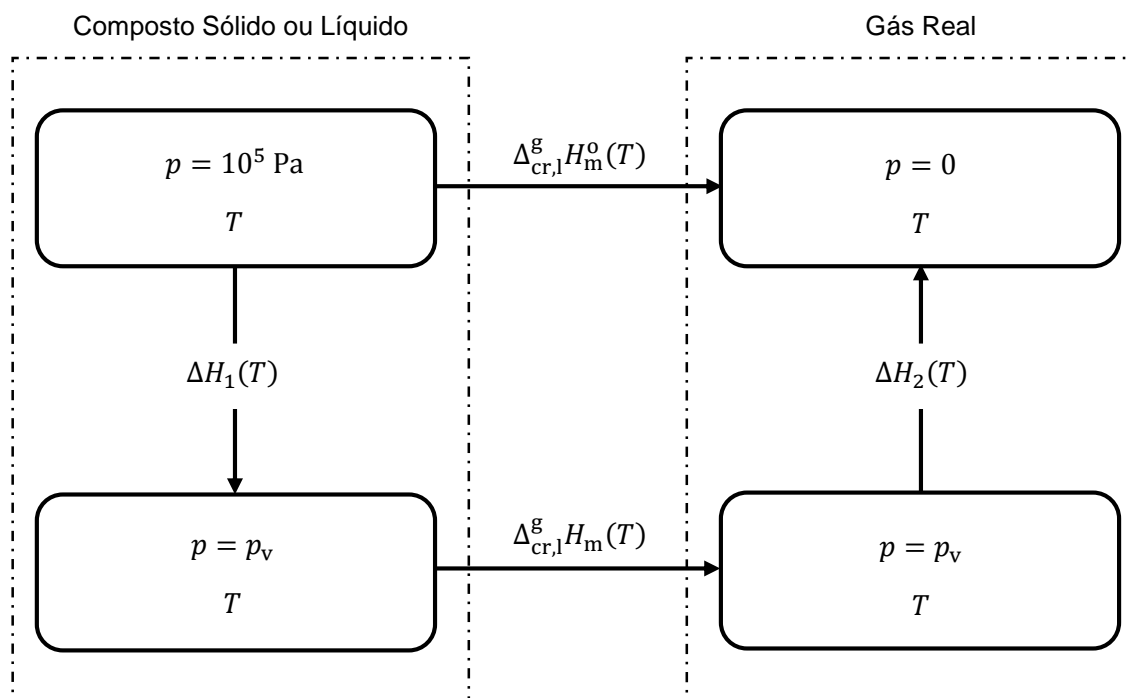


Figura 2.13. Relação entre as entalpias de transição de fase a uma dada temperatura, para diferentes pressões.

Os valores das entalpias $\Delta H_1(T)$ e $\Delta H_2(T)$ podem ser determinados a partir das expressões (2.51) e (2.52):

$$\Delta H_1(T) = \int_{10^5}^{p_v} \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V_{\text{m}} \right] dp \quad (2.51)$$

$$\Delta H_2(T) = \int_{p_v}^0 \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V_{\text{m}} \right] dp \quad (2.52)$$

onde V_{m} , corresponde ao volume molar no estado condensado (2.51) ou no estado gasoso (2.52).

Na determinação de $\Delta H_1(T)$, para uma mole de um composto orgânico, sólido ou líquido, o valor do integrando pode ser considerado independente da pressão ^[32], já que este é da ordem de grandeza de $10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, o que implica que o valor de ΔH_1 terá um valor máximo da ordem de $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, para $p_v = 0$. Na determinação de $\Delta H_2(T)$, para uma mole de um composto orgânico gasoso, o valor do integrando pode ser considerado praticamente independente da pressão ^[32], visto que este está compreendido entre 10^{-3} e $10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Com base no ciclo termodinâmico representado na figura 2.13. e aplicando a Primeira Lei da Termodinâmica, deduz-se a expressão (2.53).

$$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T) = \Delta H_1(T) + \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(T) + \Delta H_2(T) \quad (2.53)$$

Pode-se considerar que o valor de $\Delta H_1(T)$ pode ser desprezado, para o cálculo de $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T)$, visto ser muito pequeno comparativamente ao valor típico de $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(T)$ (ordem de grandeza de $10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$). O valor de $\Delta H_2(T)$ pode também ser desprezado para substâncias com $p_v < 10^4 \text{ Pa}$, sendo que a maioria dos compostos orgânicos não têm pressões de vapor superiores a este valor. Então, os termos $\Delta H_1(T)$ e $\Delta H_2(T)$ podem ser desprezados sem serem introduzidos erros significativos. Simplificando a expressão (2.53) obtém-se a relação (2.54).

$$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T) \approx \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(T) \quad (2.54)$$

2.4.4.2. Determinação da entalpia molar de transição de fase padrão

No final de cada experiência, obtém-se um termograma semelhante ao representado na figura 2.14.

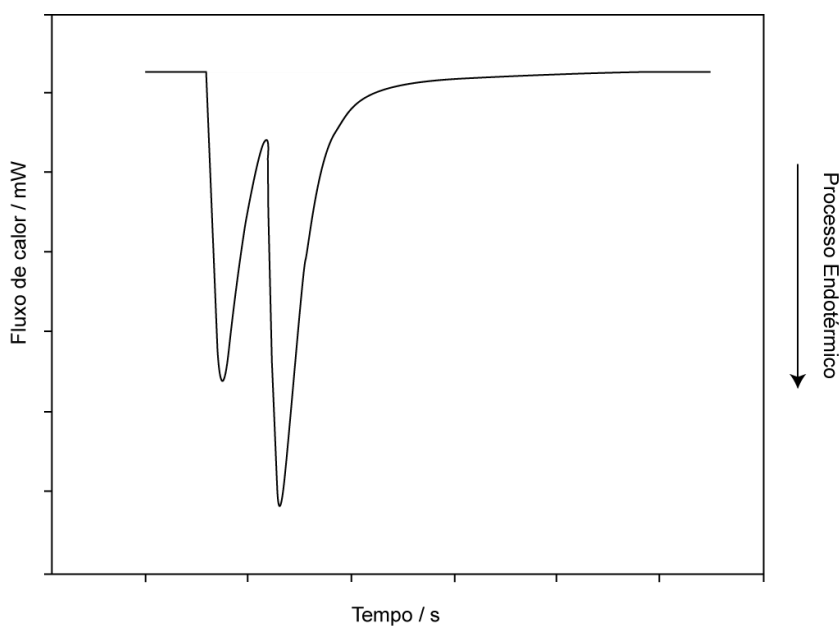
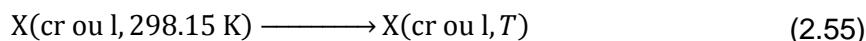


Figura 2.14. Curva típica obtida numa experiência de sublimação ou vaporização.

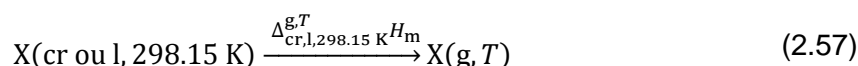
Pode-se considerar que o processo experimental é composto por duas fases. A primeira consiste no aquecimento do capilar e da amostra de composto, desde a temperatura ambiente (~ 298 K) até à temperatura T do calorímetro (equação (2.55)),



e a segunda na sublimação ou vaporização da amostra à temperatura T (equação (2.56)).



A área limitada pela curva, traçada ao longo da experiência, é proporcional à energia envolvida no processo global, que se refere ao aquecimento da amostra (de ~ 298 K até T) e sublimação ou vaporização do composto a essa temperatura, correspondendo ao processo traduzido em (2.57).



A variação da entalpia associada ao processo global que ocorre no calorímetro, $\Delta_{\text{cr,l},298.15 \text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ}$, é determinada a partir do valor entálpico corrigido, ΔH_{corr} , e da constante de calibração, k , determinada previamente para a temperatura T :

$$\Delta_{\text{cr,l},298.15 \text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{corr}} \cdot M \cdot k}{m} \quad (2.58)$$

em que M é a massa molar do composto e m a massa de composto.

Para se determinar o valor da entalpia molar de sublimação ou vaporização padrão para o processo isotérmico, a $T = 298.15$ K, basta considerar o processo hipotético traduzido pelo ciclo termoquímico apresentado na figura 2.15.

A determinação da entalpia molar de sublimação, ou vaporização, à temperatura de 298.15 K, pode ser feita com base na expressão (2.59).

$$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr,l},298.15 \text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ} - \Delta_{298.15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ} \quad (2.59)$$

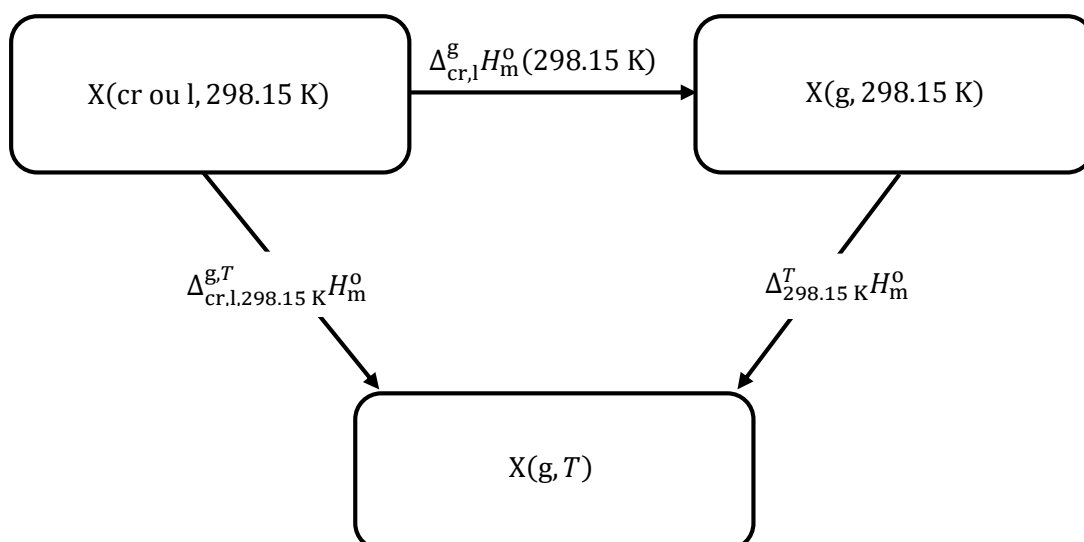


Figura 2.15. Diagrama esquemático para o cálculo de entalpias molares de sublimação ou vaporização padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$.

O termo $\Delta_{298.15 \text{ K}}^{\text{T}} H_{\text{m}}^{\circ}$ corresponde à correção térmica da entalpia, no estado gasoso, podendo ser estimada computacionalmente ou através do "Método de Grupos" de Stull *et al.* [46].

2.4.5. Intervalo de incerteza

Os resultados de cada medição microcalorimétrica, de calibração ou de compostos em estudo, são apresentados na forma $(\bar{x} \pm \sigma)$, onde \bar{x} é a média aritmética de n ($n \geq 6$) determinações independentes e σ o desvio padrão da média da série de determinações experimentais. O seu cálculo efetua-se através da expressão (2.60).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2.60)$$

O intervalo de incerteza, $\sigma_{\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})}$, associado aos valores das entalpias molares de sublimação, ou de vaporização, padrão à temperatura de referência, $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$, é calculado através da expressão (2.61):

$$\frac{\sigma_{\Delta_{cr,l}^g H_m^o(298.15\text{ K})}}{\Delta_{cr,l}^g H_m^o(298.15\text{ K})} = \sqrt{2 \left[\left(\frac{\sigma_k}{k} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\text{cal}, 298.15\text{ K})}}{\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\text{cal}, 298.15\text{ K})} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta_{cr,l,298.15\text{ K}}^{g,T} H_m^o}}{\Delta_{cr,l,298.15\text{ K}}^{g,T} H_m^o} \right)^2 \right]} \quad (2.61)$$

onde

| | |
|---|---|
| σ_k | representa o desvio padrão da média da constante de calibração à temperatura T de experiência; |
| k | representa a constante de calibração à temperatura T de experiência; |
| $\sigma_{\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\text{cal}, 298.15\text{ K})}$ | representa o desvio padrão da média da entalpia molar de sublimação/vaporização, padrão do calibrante; |
| $\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\text{cal}, 298.15\text{ K})$ | representa a entalpia molar de sublimação, ou vaporização, padrão do calibrante; |
| $\sigma_{\Delta_{cr,l,298.15\text{ K}}^{g,T} H_m^o}$ | representa o desvio padrão da média da variação da entalpia associada ao processo global que ocorre no calorímetro; |
| $\Delta_{cr,l,298.15\text{ K}}^{g,T} H_m^o$ | representa a variação da entalpia associada ao processo global que ocorre no calorímetro. |

2.5. Método de efusão de Knudsen

Neste trabalho, a entalpia molar de sublimação padrão de alguns dos compostos foi determinada indiretamente, através da medição de pressões de vapor, a diferentes temperaturas, utilizando o método de efusão de Knudsen. Além da determinação da entalpia molar de sublimação padrão do composto, este método permite ainda determinar as respetivas entropia e energia de Gibbs.

O método de efusão de Knudsen ^[47,48] baseia-se, essencialmente, na efusão de vapor de um sólido, assumindo que este está em equilíbrio com a fase cristalina, para uma zona que se encontra a pressão reduzida, através de um pequeno orifício localizado no topo de uma célula de efusão que contém a amostra em estudo. Este método requer medições cuidadosas, pois os erros experimentais associados às determinações de pressão e temperatura, podem ser ampliados nos processos de cálculo.

2.5.1. Descrição do aparelho de efusão de Knudsen

O aparelho de efusão de Knudsen usado neste trabalho, encontra-se detalhadamente descrito na literatura ^[49] e está esquematizado na figura 2.16. Este equipamento permite a utilização de nove células em simultâneo, a três temperaturas diferentes, e pode-se considerar que é constituído por quatro partes: sistema de vácuo, câmara de sublimação, sistema de medição e controlo de temperatura e células de efusão.

2.5.1.1. Sistema de vácuo

O sistema de vácuo é constituído por duas bombas, uma rotativa (Edwards, modelo RV12) e uma difusora (Edwards Cryo-cooled Diffstak, modelo CR160). A bomba rotativa, responsável pelo vácuo primário, encontra-se ligada à bomba difusora, responsável pelo alto-vácuo, que por sua vez, está ligada uma *trap* onde é introduzido azoto líquido.

A medição da pressão durante o vácuo primário é efetuada através de dois manómetros Edwards, Active Pirani APG-M, e durante o alto-vácuo através de um manómetro Edwards, Active Inverted Magnetron, AIM-S.

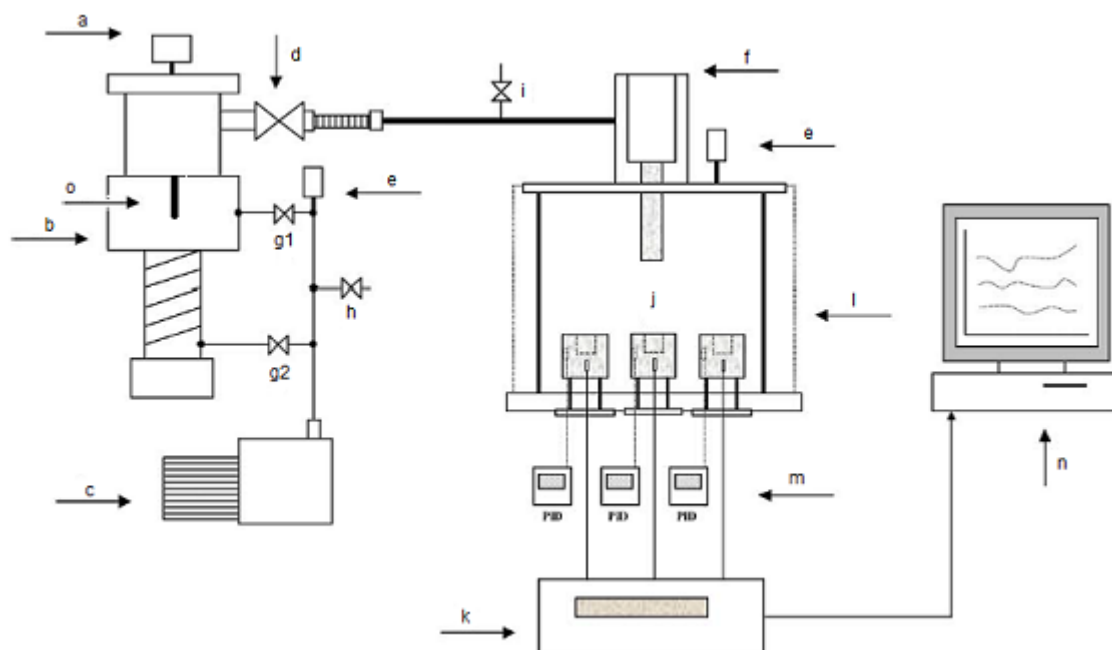


Figura 2.16. Esquema geral da instalação de efusão de Knudsen [50]. a – Manómetro active inverted magnetron AIM-S; b – Bomba difusora de óleo Edwards cryo-cooled diffstak CR160; c – Bomba rotativa Edwards RV12; d – Válvula de diafragma Edwards IPV40MKS; e – Manómetros active pirani APG-M; f – *Trap* de vidro com dedo frio; g1 e g2 – Válvulas Edwards Speedivalve SP25K; h – Válvula de admissão de ar AV10K; i – Válvula de admissão de ar em teflon J. Young ALS1; j – Blocos de alumínio (fornos); k – Sistema de aquisição de dados Agilent 34970A; l – Câmara de sublimação e proteção contra implosão; m – Controladores de temperatura PID Omron E5CN; n – Computador; o – Válvula de borboleta.

2.5.1.2. Câmara de sublimação

A câmara de sublimação (figura 2.17.) é constituída por um tubo cilíndrico de vidro, com 296 mm de diâmetro, 360 mm de altura e 5 mm de espessura, em que a base e a tampa são feitas de alumínio. A câmara encontra-se apoiada numa plataforma deslizante para facilitar a montagem da linha de vidro que efetua a ligação entre a câmara e o sistema de vácuo. As junções vidro-alumínio da tampa e da base são estabelecidas por vedantes de neopreno lubrificadas com Apiezon L.

Na tampa da câmara de sublimação, através de um orifício que existe no topo da mesma, é colocada uma *trap* de vidro cujo dedo frio fica inserido dentro da câmara, impedindo uma possível contaminação das bombas de vácuo com os compostos sublimados. A *trap* está ligada a um tubo vidro através de esmerilados Quick-Fit, enquanto que a outra extremidade deste tubo tem uma junção metal-vidro ligada ao sistema de vácuo por um tubo flexível.

No interior da câmara de vácuo encontram-se três fornos, cada um deles com três cavidades para três células de efusão.

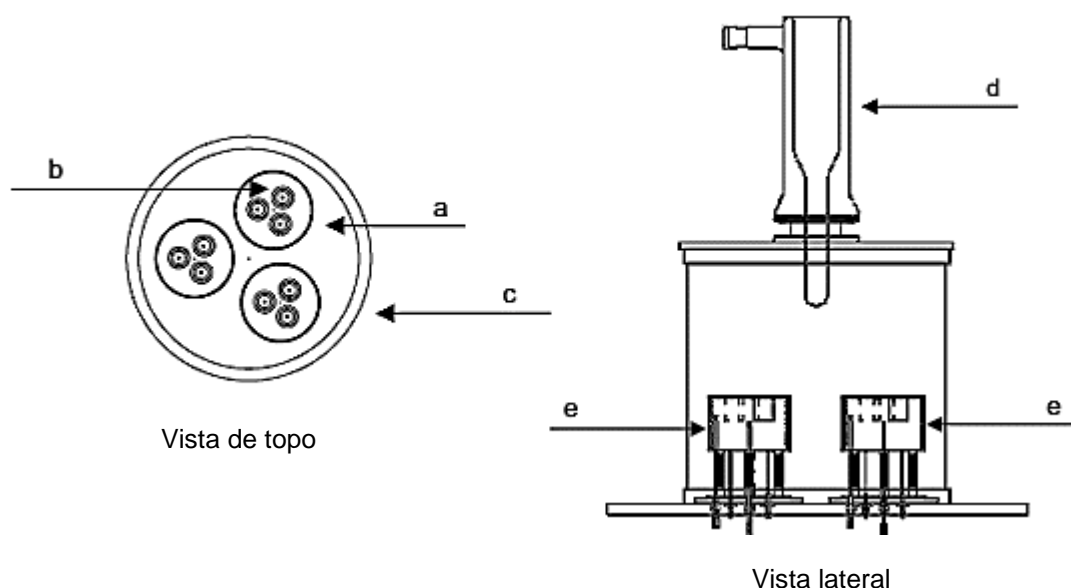


Figura 2.17. Representação esquemática da câmara de sublimação (adaptada de ^[49]). A – Blocos de alumínio (fornos); b – Células de efusão; c – Câmara de sublimação; d – *Trap* com dedo frio; e – Fornos.

2.5.1.3. Sistema de medição e controlo de temperatura

O sistema de medição e controlo da temperatura, representado na figura 2.18., possui três blocos de alumínio, cada um deles com três cavidades cilíndricas, onde são inseridas as células de efusão. No interior de cada bloco existem duas resistências elétricas circulares (ARI, modelo Aerorod BXX de 115 Ω) ligadas em paralelo a uma fonte de tensão de 40 ou 60 V, dependendo da temperatura selecionada. Além das resistências elétricas, existe um termómetro de platina Pt-100 ligado a um controlador PID (proporcional, integral e diferencial) Omron, de forma a que a temperatura se mantenha constante durante a realização da experiência. A temperatura no interior de cada bloco é medida por um sensor de temperatura Pt-100, colocado no centro de cada bloco, perto da base das cavidades que contêm as células de efusão. Para impedir a condução de calor para a base de alumínio da câmara de sublimação, cada um dos fornos é suportado por três pilares de cerâmica.

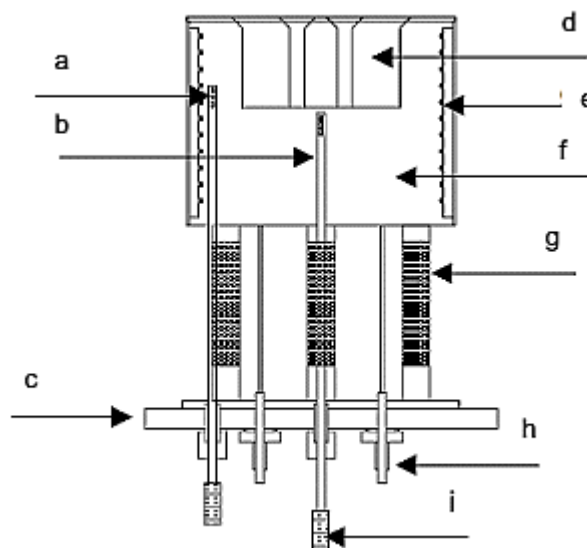


Figura 2.18. Representação esquemática da vista lateral de um forno ^[49]. A – Termómetro de platina Pt-100 ligado a um controlador PID; b – Sensor de temperatura Pt-100 para medição da temperatura; c – Base de alumínio; d – Cavidades para as células de efusão; e – Elementos circulares de aquecimento; f – Bloco de alumínio; g – Isolante cerâmico; h – Conexões de elementos de aquecimento; i – Conexões do termómetro.

O sinal de cada um dos sensores de temperatura é recebido num sistema de aquisição de dados (Agilent 34970A) ligado a um computador, que regista continuamente a temperatura dos fornos com uma resolução de 10^{-3} K.

2.5.1.4. Células de efusão

As células de efusão (figura 2.19.) apresentam forma cilíndrica e no topo de cada célula enrosca uma tampa com um orifício central de 10 mm de diâmetro. Quer as células, quer as respetivas tampas são feitas de alumínio. Cada uma das células tem 23 mm de diâmetro externo, 20 mm de diâmetro interno, 23 mm de profundidade e 27 mm de altura. Em cada uma das tampas é colocado um disco de platina (0.0125 mm de espessura; 21 mm de diâmetro), que possui um orifício de efusão no centro. Por cima do disco de platina existem dois discos, um de teflon e outro de latão.

Os orifícios das células de efusão são classificados de acordo com o seu diâmetro: três orifícios pequenos, A_1 , A_2 e A_3 , com 0.8 mm de diâmetro; três orifícios médios, B_1 , B_2 e B_3 , com 1.0 mm de diâmetro; e três orifícios grandes, C_1 , C_2 e C_3 , com 1.2 mm de diâmetro. Durante o decurso deste trabalho, o diâmetro dos orifícios, pequenos (A'_1 , A'_2 e A'_3), médios (B'_1 , B'_2 e B'_3), e grandes (C'_1 , C'_2 e C'_3), foi alterado

para 0.9 mm, 1.0 mm e 1.1 mm, respetivamente. Na tabela 2.3. são apresentados os valores do diâmetro e área dos orifícios utilizados neste trabalho, e os correspondentes fatores de probabilidade de transmissão.

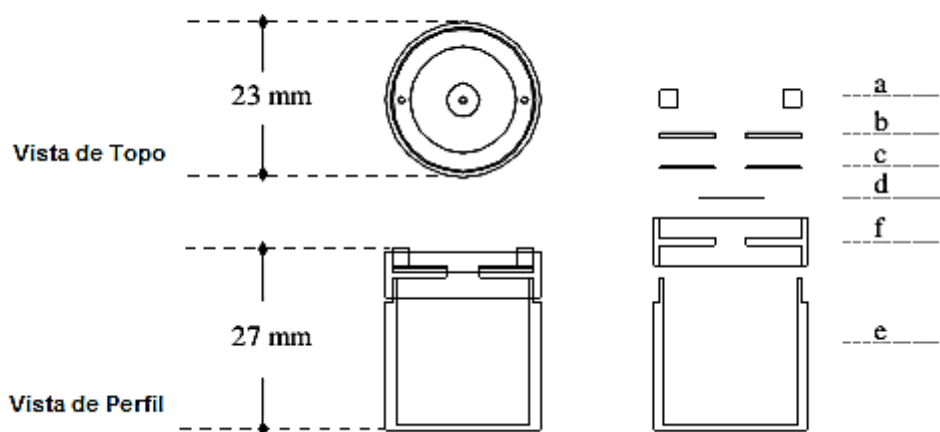


Figura 2.19. Representação esquemática de uma célula de efusão ^[49]: a – Anel de latão, b – Disco de latão, c – Disco de teflon, d – Disco de platina, f – Tampa da célula, em alumínio, e – Célula de alumínio.

Tabela 2.4. Características dos orifícios das células de efusão.

| Orifício | Tamanho | Diâmetro mm | $\frac{A_0}{\text{mm}^2}$ | w_0^a |
|----------|---------|----------------|---------------------------|---------|
| A1 | Pequeno | 0.800 | 0.502 | 0.988 |
| A2 | | 0.805 | 0.509 | 0.988 |
| A3 | | 0.796 | 0.497 | 0.988 |
| A'1 | | 0.900 | 0.636 | 0.990 |
| A'2 | | 0.900 | 0.636 | 0.990 |
| A'3 | | 0.900 | 0.636 | 0.990 |
| B4 | Médio | 0.992 | 0.774 | 0.991 |
| B5 | | 0.999 | 0.783 | 0.991 |
| B6 | | 1.004 | 0.792 | 0.991 |
| B'4 | | 1.000 | 0.785 | 0.991 |
| B'5 | | 1.000 | 0.785 | 0.991 |
| B'6 | | 1.000 | 0.785 | 0.991 |

(continua na página seguinte)

Tabela 2.4. (continuação)

| Orifício | Tamanho | Diâmetro mm | $\frac{A_0}{\text{mm}^2}$ | w_0^a |
|----------|---------|----------------|---------------------------|---------|
| C7 | Grande | 1.183 | 1.099 | 0.992 |
| C8 | | 1.197 | 1.125 | 0.992 |
| C9 | | 1.200 | 1.131 | 0.992 |
| C'7 | | 1.120 | 0.985 | 0.992 |
| C'8 | | 1.120 | 0.985 | 0.992 |
| C'9 | | 1.120 | 0.985 | 0.992 |

^aCalculado a partir da equação (2.77), no ponto 2.5.4.

2.5.2. Procedimento experimental

A amostra é pulverizada e introduzida no interior das nove células. Em seguida, esta é prensada com um pistão de latão de forma a que a sua superfície fique uniforme proporcionando um melhor contacto térmico. Depois de prensada, a amostra deve ter cerca de 3 mm de altura. As células são devidamente fechadas e pesadas numa balança analítica (Mettler AE163, precisão $\pm 10^{-5}$ g).

Seleciona-se a tensão elétrica aplicada às resistências de aquecimento dos fornos (40 V para $T < 373$ K ou 60 V para $T > 373$ K), ligam-se os controladores de temperatura e selecionam-se as temperaturas para cada um dos fornos. São ligadas, respetivamente, as bombas rotativa e difusora, respetivamente, e os indicadores de pressão dos manómetros. A base das células é lubrificada com uma fina camada de Apiezon L e são colocadas nas respetivas cavidades dos blocos de alumínio, sendo de seguida colocada a tampa de alumínio na câmara de sublimação. Após serem efetuados todos os procedimentos anteriores, liga-se o computador e inicia-se a aquisição de dados.

Em seguida, a *trap* é ligada à tampa de alumínio e esta é adaptada à linha de vidro, estabelecendo a ligação entre a câmara de sublimação e o sistema de vácuo. Efetua-se o pré-vácuo e quando a pressão atinge 1 Pa o pré-vácuo é interrompido. Quando as células atingem a estabilidade térmica, para se iniciar o processo de sublimação, abrem-se as válvulas g_2 e d (ver figura 2.6.) até a pressão do sistema atingir 10^{-1} Pa, coloca-se azoto na *trap* de vidro, fecha-se a válvula g_2 e abrem-se as válvulas o e g_1 . Coloca-se azoto líquido no dedo frio e na *trap* ligada à bomba difusora, inicia-se a contagem do tempo de efusão e o registo de temperaturas no computador.

Após terminar o período de tempo de efusão, as válvulas o e d são fechadas e é permitida a entrada de ar dentro da câmara de sublimação abrindo a válvula i e interrompe-se registo do tempo de efusão.

A bomba difusora é desligada bem como os indicadores de pressão, os controladores dos fornos e o sistema de aquisição de dados. O sistema é desmontado, as células de efusão são cuidadosamente limpas e, quando estas atingem a temperatura ambiente, são pesadas novamente. Quando a bomba difusora atingir a temperatura ambiente, desliga-se a bomba rotativa.

2.5.3. Equação de Clausius-Clapeyron

Para um sistema constituído por uma substância pura numa fase condensada, a temperatura e pressão constantes, e se esta se encontrar em equilíbrio com o seu vapor, o potencial químico μ dessa substância é igual em ambas as fases (cristalina/líquida e gasosa):

$$\mu_{(cr/l,p,T)} = \mu_{(g,p,T)} \quad (2.62)$$

O potencial químico de uma substância pura pode ser expresso pela respetiva função de Gibbs molar, G_m , de acordo com a expressão (2.63) que é equivalente à expressão (2.62).

$$G_{m(cr/l,p,T)} = G_{m(g,p,T)} \quad (2.63)$$

A variação infinitesimal da pressão, dp , e da temperatura, dT , faz com que o sistema atinja um novo estado de equilíbrio entre as duas fases:

$$G_{m(cr/l,p+dp,T+dT)} = G_{m(g,p+dp,T+dT)} \Leftrightarrow dG_{m(cr/l)} = dG_{m(g)} \quad (2.64)$$

A relação de Gibbs-Duhem estabelece que:

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (2.65)$$

onde S_m representa a entropia molar e V_m o volume molar da substância. Na situação de equilíbrio entre as duas fases verifica-se a relação (2.66).

$$-S_{m(cr/l)} dT + V_{m(cr/l)} dp = -S_{m(g)} dT + V_{m(g)} dp \quad (2.66)$$

Nesta relação, $S_{m(cr/l)}$ e $S_{m(g)}$ são as entropias molares das fases cristalina/líquida e da fase gasosa, respetivamente, e $V_{m(cr/l)}$ e $V_{m(g)}$ correspondem aos respetivos volumes molares.

Rearranjando a equação (2.66), obtém-se a equação de Clapeyron (2.67), em que $\Delta_{cr,l}^g S_m$ representa a variação molar da entropia e $\Delta_{cr,l}^g V_m$ a variação do volume molar de sublimação ou de vaporização.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{cr,l}^g S_m}{\Delta_{cr,l}^g V_m} \quad (2.67)$$

Em condições de equilíbrio, a entropia molar de sublimação, ou de vaporização, está relacionada com a entalpia molar de sublimação, ou vaporização, através da relação (2.68).

$$\Delta_{cr,l}^g S_m = \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m}{T} \quad (2.68)$$

Substituindo a equação (2.68) na equação (2.67), resulta a equação (2.69).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m}{T \Delta_{cr,l}^g V_m} \quad (2.69)$$

Para pressões de vapor inferiores a 10^5 Pa, podem ser feitas duas aproximações:

$$\Delta_{cr,l}^g V_m \cong V_{m(g)} \quad (2.70)$$

$$V_{m(g)} \cong \frac{R T}{p} \quad (2.71)$$

Utilizando as duas aproximações descritas pelas equações (2.70) e (2.71), obtém-se a equação de Clausius-Clapeyron (2.72), em que R é a constante universal dos gases.

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m}{R T^2} \quad (2.72)$$

Para um intervalo de temperatura igual ou inferior a 20 K, admite-se que a entalpia de sublimação ou vaporização é aproximadamente constante, ou seja, é independente da temperatura. Integrando a equação (2.72), obtém-se a equação integrada de Clausius-Clapeyron (2.73),

$$\ln \left(\frac{p}{p^0} \right) = a - \left(\frac{b}{T} \right) \quad (2.73)$$

onde p^0 representa uma pressão de referência, a e b são constantes a essa pressão de referência e à temperatura média do intervalo experimental, de acordo com as expressões (2.74) e (2.75).

$$a = \frac{\Delta_{cr,l}^g S_m(\langle T \rangle, p^0)}{R} \quad (2.74)$$

$$b = \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m(\langle T \rangle)}{R} \quad (2.75)$$

Os parâmetros a e b podem ser determinados a partir da representação gráfica $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

2.5.4. Equação de Knudsen

No método de efusão de Knudsen o composto é colocado no interior de uma célula de efusão, a temperatura constante, que possui um orifício de pequenas dimensões na tampa, permitindo a efusão do vapor para um espaço exterior a pressão reduzida, admitindo-se que no seu interior o vapor se encontra em equilíbrio com a fase cristalina. Recorrendo à equação (2.76), designada por equação de Knudsen ^[51], é possível determinar a pressão de vapor, p , em equilíbrio com a respetiva fase condensada, à temperatura T , a partir da massa de amostra m (de massa molar M) que atravessa o orifício de efusão durante um período de efusão, t , em que R é a constante dos gases e A_0 a área do orifício.

$$p = \frac{m}{A_o t} \cdot \left(\frac{2\pi R T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.76)$$

A equação (2.76) só é aplicável quando se verificam as seguintes condições de idealidade:

- regime de fluxo molecular através do orifício;
- orifício de efusão de espessura nula;
- equilíbrio térmico entre a vizinhança, a célula, o composto e o vapor;
- vapor saturado em toda a célula;
- colisões e reflexões aleatórias entre as moléculas do vapor e as paredes da célula;
- condensação de todas as moléculas que colidem com a superfície da fase condensada;
- ausência de reação química entre a amostra e a célula;
- inexistência de fenómenos de difusão superficial.

Algumas das condições supracitadas não são atingíveis experimentalmente, o que pode originar erros no cálculo dos valores da pressão de vapor determinados a partir da equação (2.76).

Os parâmetros geométricos dos orifícios são responsáveis por alguns dos desvios às condições de idealidade, tornando-se necessário ter em conta as seguintes contribuições ^[52]: fluxo não molecular, probabilidade de transmissão, auto arrefecimento, difusão superficial e alteração da massa molar do vapor.

○ Fluxo não molecular

O fluxo de moléculas, no estado gasoso, é caracterizado pelo tipo de colisões moleculares, que podem ocorrer com as paredes do orifício e/ou intermoleculares. Considera-se que para valores de pressão de vapor inferiores a 1 Pa, o regime existente é de fluxo molecular.

A existência de um regime de fluxo não molecular origina valores calculados de pressões de vapor mais elevados do que os reais, que aumentam com o aumento da área do orifício e com o aumento do valor da pressão de vapor.

○ Probabilidade de transmissão

A equação (2.76) só é aplicável a orifícios ideais de espessura nula, logo é necessário introduzir um termo corretivo, w_o , nessa mesma equação, visto que na

realidade um orifício de efusão é um tubo curto com uma espessura finita. As moléculas de vapor podem colidir com as paredes do orifício e após esta colisão poderão continuar o seu percurso em direção ao exterior da célula ou voltar para o seu interior. Este termo corretivo, w_o , quantifica a probabilidade de transmissão das moléculas de vapor através do orifício de efusão. Dushman ^[53] definiu o coeficiente de transmissão w_o através da equação (2.77) e, posteriormente, Clausing ^[54] desenvolveu uma fórmula matemática rigorosa, cuja solução aproximada é obtida a partir da equação (2.78).

$$w_o = \frac{1}{1 + \left(\frac{3l}{8r}\right)} \quad (2.77)$$

$$w_o = \frac{1}{1 + \left(\frac{l}{2r}\right)} \quad (2.78)$$

Em que l é a espessura do orifício e r o raio do orifício. Geralmente os orifícios utilizados apresentam uma razão $\left(\frac{l}{r}\right)$ inferior a 0.1, logo, a diferença entre os valores calculados para w_o através das duas equações é inferior a 1%.

Incluindo o coeficiente de transmissão, w_o , na equação (2.76) obtém-se a equação (2.80).

$$p = \frac{m}{A_o t w_o} \cdot \left(\frac{2\pi R T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.79)$$

○ Auto arrefecimento:

Caso a velocidade de sublimação seja significativamente superior à velocidade de transmissão de calor desde vizinhança até à superfície da amostra, pode ocorrer auto arrefecimento. Os valores da pressão de vapor calculados serão inferiores relativamente aos valores de pressão real, pois a temperatura a que se refere a pressão de vapor calculada é inferior à temperatura da célula, sendo que a intensidade deste efeito aumenta com o aumento de temperatura.

○ Difusão superficial

A colisão das moléculas, no estado gasoso, com as paredes da célula e respetiva tampa provoca a sua absorção durante um determinado período de tempo, durante o qual se podem deslocar ao longo dessa superfície ^[55-57]. Durante essa deslocação,

as moléculas, podem sair para o exterior da célula, o que originará um valor de pressão de vapor superior ao valor real.

A ocorrência de fenómenos de difusão aumenta com o aumento da temperatura e com a diminuição da pressão de vapor dentro da célula. A razão entre o fluxo de efusão e o fluxo de difusão aumenta com o aumento do raio e da espessura do orifício [58].

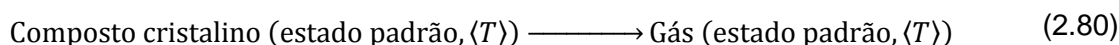
○ Alteração da massa molar do vapor

O cálculo da pressão de vapor, a partir da equação de Knudsen, depende da massa molar do vapor da amostra, o que implica que não podem ocorrer fenómenos de associação ou de dissociação pois provocaria alterações da massa molar do gás originando erros no cálculo dessa mesma pressão.

Um dos fenómenos em que há alteração da massa molar do gás é a dimerização do composto na fase gasosa. Nas situações em que há alteração da massa molar do gás, o método de efusão de Knudsen não é o mais indicado para as medições de pressões de vapor, havendo métodos que permitem essas mesmas medições não sendo afetados pela alteração da massa molar do gás.

2.5.5. Entalpia molar de sublimação padrão

A entalpia molar de sublimação padrão, à temperatura média do intervalo, $\langle T \rangle$, corresponde à variação entálpica do processo isotémico, traduzido por (2.80).



O estado padrão de um cristal corresponde ao estado em que este se encontra na sua forma cristalina mais estável, à pressão de 10^5 Pa, para uma temperatura de referência $\langle T \rangle$. Considera-se que um gás, no estado padrão, se comporta como um gás ideal, sendo em termos entálpicos semelhante a um gás real, à mesma temperatura e a pressão nula.

Através do ciclo termodinâmico representado na figura 2.20. é possível relacionar a entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\langle T \rangle)$, com a entalpia molar de sublimação $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(\langle T \rangle)$, medida em condições de equilíbrio à pressão de vapor p_v e à mesma temperatura, através da expressão (2.81).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\langle T \rangle) = \Delta H_1 + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(\langle T \rangle) + \Delta H_2 \quad (2.81)$$

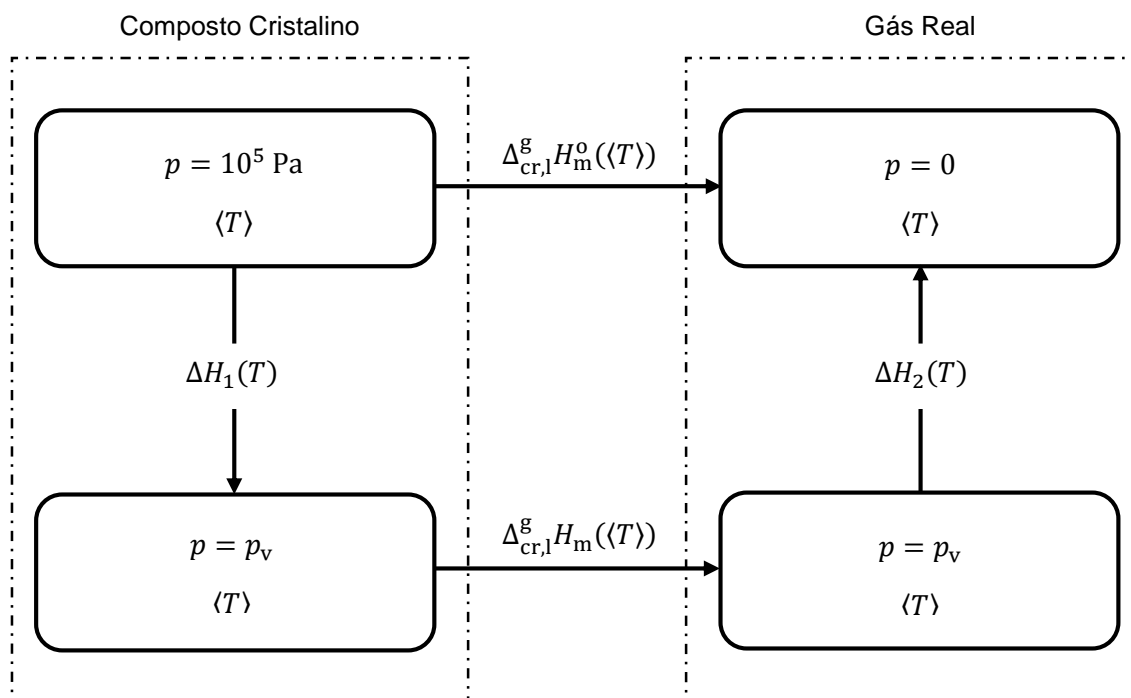


Figura 2.20. Ciclo termodinâmico representativo da dependência da entalpia de sublimação com a pressão.

Tal como já foi referido na secção 2.4.4.1., os termos ΔH_1 e ΔH_2 podem ser calculados pelas expressões (2.82) e (2.83), respetivamente.

$$\Delta H_1 = \int_{10^5 \text{ Pa}}^{p_v} \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V_m \right] dp \quad (2.82)$$

$$\Delta H_2 = \int_{p_v}^0 \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V_m \right] dp \quad (2.83)$$

Na expressão (2.82) V_m corresponde ao volume molar relativo à fase sólida e na expressão (2.83) corresponde ao volume molar relativo à fase gasosa.

O valor do integrando ΔH_1 deverá ser menor que $10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, podendo ser considerado independente da pressão^[32,52]. O valor máximo de ΔH_1 é cerca de $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ para $p_v = 0$, este valor comparativamente ao valor de $\Delta_{cr,l}^g H_m(<T>)$ (cerca de $10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) é muito pequeno, logo pode ser desprezado na expressão (2.85). No caso de ΔH_2 , o valor deste integrando encontra-se entre 10^{-3} e $10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, sendo aproximadamente independente da pressão^[32,52]. Para os compostos orgânicos (pouco voláteis) p_v é menor do que 1 Pa e o valor de ΔH_2 também é desprezável quando comparado com os

valores e incertezas experimentais de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(\langle T \rangle)$. Então, ΔH_1 e ΔH_2 podem ser desprezados na expressão (2.81), sem serem introduzidos erros significativos, obtendo-se a seguinte relação:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(\langle T \rangle) \approx \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(\langle T \rangle) \quad (2.84)$$

O ciclo apresentado na figura 2.21. permite relacionar a entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(\langle T \rangle)$, determinada experimentalmente à temperatura média, $\langle T \rangle$, com a entalpia de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$, à temperatura de referência, $T = 298.15 \text{ K}$. Por seu lado, $C_{p,m}^{\circ}(\text{cr})$ e $C_{p,m}^{\circ}(\text{g})$ representam as capacidades caloríficas molares padrão, das fases cristalina e gasosa, respetivamente.

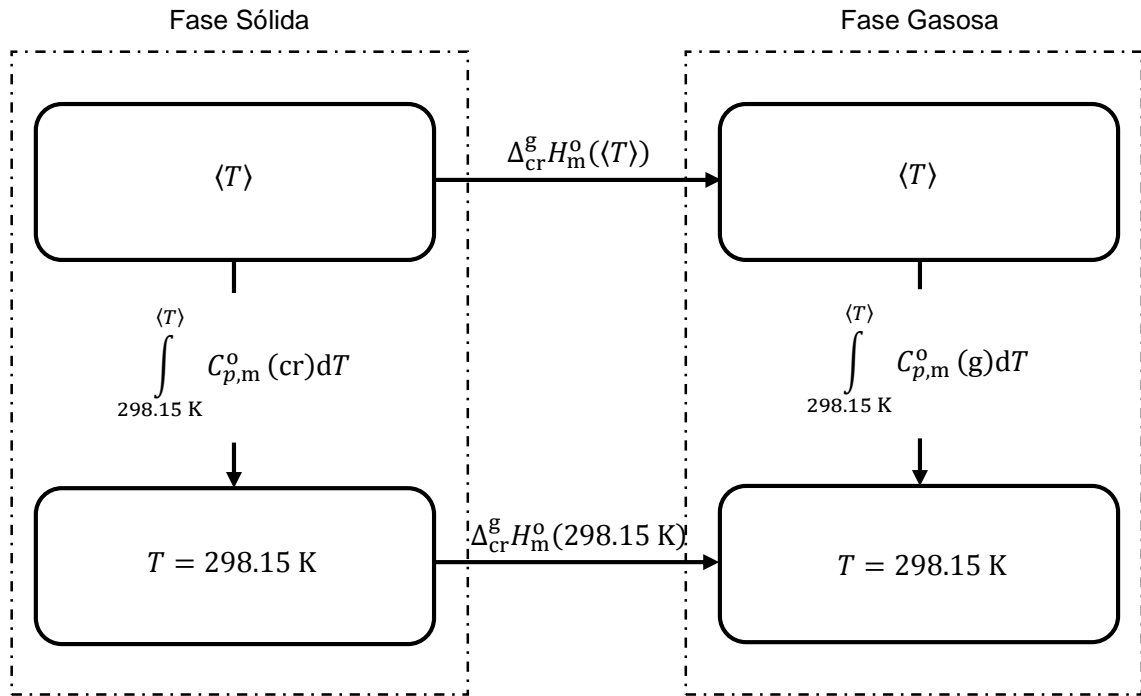


Figura 2.21. Ciclo termodinâmico da dependência da entalpia de sublimação com a temperatura.

De acordo com o ciclo apresentado na figura 2.21. pode-se estabelecer a seguinte relação:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(\langle T \rangle) + \int_{298.15 \text{ K}}^{\langle T \rangle} \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ} dT \quad (2.85)$$

em que $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ}$ é a diferença entre as capacidades caloríficas molares padrão do composto nas fases gasosa e cristalina. A dependência de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ}$ com a temperatura

nem sempre é conhecida, admitindo-se, por isso, que esta variação é constante no intervalo definido pela temperatura da experiência e a temperatura de referência de 298.15 K, originando a equação (2.86).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\langle T \rangle) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^{\circ}(298.15 - \langle T \rangle) \quad (2.86)$$

Se os valores experimentais das capacidades caloríficas não estiverem disponíveis na literatura é necessário proceder à sua estimativa. Esta pode ser feita usando o método de grupos ^[59,60] ou por via computacional. O valor de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$, pode ser estimado a partir dos valores de $C_{p,\text{m}}^{\circ}(\text{cr}, 298.15 \text{ K})$ ou de $C_{p,\text{m}}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K})$, através da equação (2.87), desenvolvida por Chickos *et al.* ^[61] ou através da equação (2.88), desenvolvida por Monte *et al.* ^[62], respetivamente, sendo a equação (2.88) um rearranjo da equação (2.87).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -\{0.75 + 0.15 C_{p,\text{m}}^{\circ}(\text{cr}, 298.15 \text{ K})\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.87)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -\{0.9 + 0.176 C_{p,\text{m}}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K})\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.88)$$

2.5.6. Entropia molar de sublimação padrão

A entropia molar de sublimação, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$, à temperatura média, $\langle T \rangle$, e à pressão para essa temperatura, $p(\langle T \rangle)$, pode ser determinada a partir do valor da entalpia molar de sublimação, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\langle T \rangle)$, à mesma temperatura, através da equação (2.89).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)) = \frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\langle T \rangle)}{\langle T \rangle} \quad (2.89)$$

A partir da entropia molar de sublimação, à temperatura média e pressão à mesma temperatura, é possível calcular a entropia molar de sublimação, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(298.15 \text{ K}, p(\langle T \rangle))$ à temperatura de referência de 298.15 K e à pressão da temperatura média, de acordo com a expressão (2.90).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(298.15 \text{ K}, p(\langle T \rangle)) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)) + \int_{\langle T \rangle}^{298.15 \text{ K}} \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^{\circ} d \ln T \quad (2.90)$$

Integrando a expressão anterior e, considerando $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}$ constante, resulta a expressão (2.91).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(298.15 \text{ K}, p(\langle T \rangle)) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}} \ln \left(\frac{298.15}{\langle T \rangle} \right) \quad (2.91)$$

A pressão constante, a variação da entropia molar de um gás, dS , pode ser obtida pela expressão (2.92), em que V_{m} representa o volume molar de gás.

$$dS = - \left(\frac{\partial V_{\text{m}}}{\partial T} \right)_p dp \quad (2.92)$$

Desprezando o volume molar na fase cristalina em relação à fase gasosa e admitindo um comportamento do gás próximo da idealidade, o termo V_{m} pode ser expresso como $\frac{RT}{p}$, obtendo-se a relação (2.93).

$$dS = -R \ln p \quad (2.93)$$

Logo, é possível calcular a entropia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})$ à temperatura de referência e a pressão padrão, p^{o} , através da seguinte expressão:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(298.15 \text{ K}, p(\langle T \rangle)) - R \ln \left(\frac{p^{\text{o}}}{p(\langle T \rangle)} \right) \quad (2.94)$$

A partir da entropia molar de sublimação, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$, à temperatura média do intervalo de temperaturas em estudo, pode ser determinada a entropia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})$, à temperatura de 298.15 K e à pressão padrão, de acordo com a equação (2.95).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}} \ln \left(\frac{298.15}{\langle T \rangle} \right) - R \ln \left(\frac{p^{\text{o}}}{p(\langle T \rangle)} \right) \quad (2.95)$$

2.5.7. Energia de Gibbs molar de sublimação padrão

A energia de Gibbs molar de sublimação padrão, à temperatura de referência (298.15 K) e à pressão padrão, pode ser calculada a partir das correspondentes entalpia

e entropia molares de sublimação padrão, a essa temperatura, através da expressão (2.96).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) - 298.15 \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) \quad (2.96)$$

Não sendo conhecidas a entalpia e a entropia molares de sublimação padrão, a energia de Gibbs molar de sublimação padrão, à temperatura de referência (298.15 K) e à pressão padrão, pode ser determinada a partir da pressão de vapor, à mesma temperatura, $p(298.15 \text{ K})$, de acordo com a expressão (2.97).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -R \, 298.15 \ln \frac{p(298.15 \text{ K})}{p^{\circ}} \quad (2.97)$$

Referências

- [1] <http://www.chemspider.com/> (Consultado entre 2012 e 2016).
- [2] <http://www.sigmaaldrich.com/> (Consultado entre 2012 e 2016).
- [3] <http://www.lookchem.com/> (Consultado entre 2012 e 2016).
- [4] C.L. Yaws (Ed.), *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*, William Andrew Inc., New York (2008).
- [5] <https://www.alfa.com/> (Consultado entre 2012 e 2016).
- [6] <http://www.tcichemicals.com/> (Consultado entre 2012 e 2016).
- [7] P.G. Laye, *Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry*, em P.J. Haines (Ed.), *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*; Royal Society of Chemistry, Cambridge (2002).
- [8] M.E. Brown, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 1, Elsevier, USA, (1998) Capítulo 2.
- [9] Pyris Diamond DSC, User Manual, PerkinElmer Instruments, USA (2001).
- [10] J.A.M. Simões, M.E.M. da Piedade, *Molecular Energetics*, University Press: Oxford (2008) Capítulo 12.
- [11] R. Sabbah, A. Xu-wu, J.S. Chickos, M.L. Planas Leitão, M.V. Roux, L.A. Torres, *Thermochim. Acta* 331 (1999) 93-208.
- [12] L.M.N.B.F. Santos, L.M.P.F. Amaral, Comunicação pessoal (2014).
- [13] E.W. Washburn, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 10 (1933) 525-558.
- [14] A.J. Head, W.D. Good, em *Experimental Chemical Thermodynamics*, S. Sunner, M. Eds Månson, Pergamon Press: Oxford, Vol. 1 (1979) Capítulo 9.
- [15] H.C. Dickinson, *Bull. Nat. Bur. Stand.* 11 (1915) 189-217.
- [16] H.A. Gundry, D. Harrop, A.J. Head, G.B. Lewis, *J. Chem. Thermodyn.* 1 (1969) 321-332.
- [17] J. Bickerton, G. Pilcher, G. Al-Takhin, *J. Chem. Thermodyn.* 16 (1984) 373-378.
- [18] M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.M.N.B.F. Santos, A.L.R. Silva, O. Fernandes, W.E. Acree Jr., *J. Chem. Thermodyn.* 35 (2003) 1093-1100.
- [19] A.L.R. Silva, Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (2015).
- [20] L.M.N.B.F. Santos, Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1995).
- [21] L.M.N.B.F. Santos, M.T. Silva, B. Schröder, L. Gomes, *J. Therm. Anal. Cal.* 89 (2007) 175-180.

- [22] V.L.S. Freitas, Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (2011).
- [23] J.D. Cox, *Experimental Chemical Thermodynamics*, Vol. 1, Capítulo 4, em Sunner, S. Månson, editores Pergamon press, Oxford (1979).
- [24] L.M.P.F. Amaral, A.L.R. Silva, P. Szterner, Comunicação Pessoal (2011).
- [25] L.M.P.F. Amaral, V.L.S. Freitas, T.M.T. Carvalho (2013).
- [26] H.A. Skinner, A. Snelson, *Trans Faraday Soc.* 56 (1960) 1776-1783.
- [27] J. Coops, R.S. Jessup, K. Van Nes, Calibration of Calorimeters for Reactions in a Bomb at Constant Volume, em F.D. Rossini (Ed.), *Experimental Thermochemistry*, Vol. 1, Interscience, New York (1956) Capítulo 3.
- [28] I. Wadsö, *Sci. Tools* 13 (1966) 33–39.
- [29] Premier Report de la Comission Permanent de Thermochimie, Union Internationale de Chemie, Paris (1934); citado em J.D. Cox, D. Pilcher, *Thermochemistry of Organic & Organometallic Compounds*, Academic Press, London (1970).
- [30] Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j, Benzoic Acid Calorimetric Standard. N.B.S., Washington (2007).
- [31] The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties, *J. Phys. Ref. Data* 11 (1982) Supplement nº 2.
- [32] J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London (1970) Capítulo 4.
- [33] J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev, *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere, New York (1989).
- [34] F.D. Rossini, Assignment of Uncertainties, em F.D. Rossini (Ed.), *Experimental Thermochemistry*, Vol. 1, Interscience, New York (1956) Capítulo 14.
- [35] G. Olofsson, Assignment of Uncertainties, em S. Sunner, M. Månsson (Eds.), *Experimental Chemical Thermodynamics*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford (1979) Capítulo 6.
- [36] E. Calvet, Microcalorimetry of Slow Phenomena, em F.D. Rossini (Ed.), *Experimental Thermochemistry*, Vol. 1, Interscience, New York (1956) Capítulo 12.
- [37] E. Calvet, Recent Progress in Microcalorimetry, em H.A. Skinner (Ed.), *Experimental Thermochemistry*, Vol. 2, Interscience, New York (1962) Capítulo 17.
- [38] F.A. Adedeji, D.L.S. Brown, J.A. Connor, M. Leung, M.I. Paz Andrade, H.A. Skinner, *J. Organometallic Chem.* 97 (1975) 221-228.

-
- [39] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.A.R. Agostinha, L.M.P.F. Amaral, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 565-574.
- [40] Microcalorimètre Calvet, Modèle Haute Temperature Ambiente-1000 C, Notice d'Utilization, Setaram, Lyon, France (1992).
- [41] L.M.N.B.F. Santos, B. Schröder, O.O.P. Fernandes, M.A.V. Ribeiro da Silva, *Thermochim. Acta* 415 (2004) 15-20.
- [42] Setsof Setaram, Version 3.20 (1992).
- [43] L.M.N.B.F. Santos, V.L.S. Freitas, J.I.T.A. Cabral, T.M.T. Carvalho (2015).
- [44] R. Sabbah, An Xu-wu, J.S. Chickos, M.L. Planas Leitão, M.V. Roux, L.A Torres, *Thermochim. Acta* 331 (1999) 93-204.
- [45] M.V. Roux, M. Temprado, J.S. Chickos, Y. Nagano, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 37 (2008) 1855-1996.
- [46] R. Stull, E.F. Westum, G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, Nova Iorque (1969).
- [47] M. Knudsen, *Ann. Physik.* 333 (1909) 999-1016; citado em M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, L.M.N.B.F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778-787.
- [48] M. Knudsen, *Ann. Physik.* 336 (1909) 205-229; citado em M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, L.M.N.B.F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778-787.
- [49] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, L.M.N.B.F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778-787.
- [50] A.R.R.P. Almeida, *Tese de Doutoramento*, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (2013).
- [51] M. Knudsen, *Ann. Phys.* 29 (1909) 179-193; citado em M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, L.M.N.B.F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778-787.
- [52] M. J. S. Monte, *Tese de Doutoramento*, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (1990).
- [53] S. Dushman, *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, second ed., Wiley, New York (1962); citado em M. J. S. Monte, *Tese de Doutoramento*, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (1990).
- [54] P. Clausing, *Ann. Phys.* 12 (1932) 961-989; citado em M. J. S. Monte, *Tese de Doutoramento*, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (1990).
- [55] I. Langmuir, *Phys. Rev.* 8 (1916) 149-176; citado em M. J. S. Monte, *Tese de Doutoramento*, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (1990).
- [56] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221-2295; citado em M. J. S. Monte, *Tese de Doutoramento*, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (1990).

- [57] M. Volmer, I. Estermann, *Z. Physik.* 7 (1921) 13-17; citado em M. J. S. Monte, *Tese de Doutorado*, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (1990).
- [58] E. D. Cater, The effusion method at age 69: current state of the art, em: J. W. Hastie (Ed.), *10th Material Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapors and Gases*, vol.1, National Bureau of Standards, Special Publication 561, Washington (1979); citado em M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, L.M.N.B.F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778-787.
- [59] E. S. Domalsky, E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993) 805–1159.
- [60] J. S. Chickos, D. G. Hesse, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 261–269.
- [61] J.S. Chickos, S. Hosseini, D.G. Hesse, J.F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 271-278.
- [62] M.J.S. Monte, A.R.R.P. Almeida, M.A.R. Matos, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 419-423.



QUÍMICA COMPUTACIONAL

CAPÍTULO 3

3. Química Computacional

No decurso deste trabalho, a química computacional foi usada para complementar o estudo experimental. Como foi descrito no capítulo 2, as técnicas experimentais usadas apresentam precisão e exatidão elevadas, sendo, no entanto, necessários mais dados termoquímicos do que os que se conseguem obter experimentalmente em “tempo útil”. Além disso, há situações em que é difícil ou mesmo impossível realizar o estudo experimental, tais como: instabilidade e/ou perigosidade dos compostos, quantidades reduzidas com a pureza necessária e/ou com elevado custo e a impossibilidade de síntese de alguns compostos. Desta forma, a química computacional constitui um complemento ao estudo experimental de elevada importância, pois permite fazer previsões fiáveis de parâmetros termoquímicos, nomeadamente de entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa.

Foram utilizados métodos *ab initio* e de funcionais de densidade ^[1-6] no estudo da estrutura e energia dos compostos referidos no capítulo 1. No entanto, nenhum destes métodos, isoladamente, garante o cálculo suficientemente rigoroso de energias moleculares de forma a originarem estimativas fiáveis de parâmetros termoquímicos dos compostos estudados. Para a obtenção do rigor desejável foi necessário recorrer a outro tipo de métodos que combinam os resultados de um conjunto de cálculos individuais, denominados métodos compósitos.

3.1. Métodos *ab initio*

A designação *ab initio* provém do Latim e significa “desde o início”, significando que as soluções obtidas por este tipo de métodos resultam apenas dos princípios da Mecânica Quântica, sem qualquer referência a dados experimentais, exceto a algumas constantes fundamentais da Física. Os cálculos *ab initio* envolvem a resolução da equação de Schrödinger.

3.1.1. Equação de Schrödinger

A Mecânica Quântica fornece a descrição matemática correta do comportamento de partículas e sistemas microscópicos, como por exemplo elétrons e núcleos, podendo prever qualquer propriedade de um átomo ou molécula, embora, na prática conduza a equações cuja complexidade é tal que só puderam ser resolvidas exatamente para sistemas com um único elétron. Para sistemas com maior complexidade torna-se imprescindível introduzir algumas aproximações destinadas a tornar matematicamente tratáveis as equações relevantes envolvidas.

No contexto da Mecânica Quântica a descrição do comportamento e das propriedades de um sistema constituído por elétrons e núcleos está completamente contida numa função das coordenadas espaciais de todas essas partículas e do tempo, designada função de onda, $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$. Na maior parte das situações que têm interesse em Química, as propriedades dos sistemas não dependem da variável tempo, pois são propriedades associadas a estados estacionários de tais sistemas, tornando-se suficiente descrever o seu comportamento por uma função de onda independente do tempo e que é a solução da equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Nesta equação, E representa a energia total do sistema descrito pela função de onda Ψ e \hat{H} representa um operador, designado por operador Hamiltoniano, sendo definido, para um sistema molecular constituído por N elétrons e M núcleos atômicos, e utilizando o sistema de unidade atômicas, por

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (3.2)$$

em que os índices i e j representam os eletrões, os índices A e B representam os núcleos, M_A é a massa do núcleo A , ∇^2 é o operador Laplaciano, Z_A e Z_B representam as cargas dos núcleos A e B , respetivamente, r_{iA} é a distância entre o eletrão i e o núcleo A , r_{ij} é a distância entre os dois eletrões e r_{AB} é a distância entre os dois núcleos.

É de salientar que na equação (3.2), os dois primeiros termos representam, respetivamente, a energia cinética dos eletrões (\hat{T}_e) e a energia cinética dos núcleos (\hat{T}_n), o terceiro termo representa a energia potencial de atração entre os núcleos e os eletrões (\hat{V}_{en}), e os restantes termos representam, respectivamente a energia potencial de repulsão entre os eletrões (\hat{V}_{ee}) e entre os núcleos (\hat{V}_{nn}).

3.1.2. Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer fundamenta-se no facto de a massa típica de qualquer núcleo ser muito superior à massa do eletrão. Em consequência desta diferença os núcleos deslocam-se a velocidades muito inferiores à dos eletrões. Assim, considera-se que os núcleos se encontram fixos e apenas há movimento dos eletrões permitindo desta forma ser introduzida uma aproximação importante na resolução da equação de Schrödinger.

Na expressão (3.2), o termo relativo à energia cinética do núcleo, \hat{T}_n , pode nestas condições ser desprezado por ser muito menor do que os outros termos, enquanto que o termo relativo à energia potencial de repulsão entre os núcleos (considerados fixos), \hat{V}_{nn} , é constante. Obtém-se, assim, uma expressão simplificada (equação (3.3)) para o operador Hamiltoniano (3.2) cuja componente variável se designa por Hamiltoniano eletrónico, \hat{H}_{el} .

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{nn} \quad (3.3)$$

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \quad (3.4)$$

O operador Hamiltoniano eletrónico, \hat{H}_{el} , descreve o comportamento do conjunto dos eletrões do sistema sujeitos ao campo eletrostático criado pelos núcleos, considerados fixos, e permite obter a energia eletrónica do sistema, E_{el} , através da resolução da equação de Schrödinger eletrónica,

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (3.5)$$

onde a função de onda eletrónica, Ψ_{el} , descreve o movimento dos eletrões num campo de núcleos fixos.

De acordo com a expressão (3.6), a energia total do sistema com núcleos fixos, E_{total} , é a soma da energia eletrónica do sistema e da energia potencial de repulsão entre os núcleos, \hat{V}_{nn} .

$$E_{total} = E_{el} + \hat{V}_{nn} \quad (3.6)$$

3.1.3. Método de Hartree-Fock

A presença dos termos representados pelo operador \hat{V}_{ee} , que dependem da posição instantânea de cada um dos eletrões, torna impossível a resolução exata da equação de Schrödinger eletrónica. A mais importante das aproximações aceites que tendem a permitir a resolução aproximada daquela equação resulta no designado método de Hartree-Fock (HF), no qual se considera, como aproximação, que o campo eletrostático que afeta cada eletrão é um campo médio independente das coordenadas dos restantes eletrões. Desta forma, consegue-se que a função de onda $\Psi(x, y, z)$, dependente das coordenadas de todos os eletrões possa ser decomposta em componentes que dependem apenas das coordenadas de um único eletrão, podendo ser escrita como o produto de funções monoelétrónicas, de acordo com a equação (3.7).

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi_a(r_1)\phi_b(r_2) \dots \phi_n(r_n) \quad (3.7)$$

No entanto, a função de onda de N eletrões não pode ser tratada como o simples produto das funções de um eletrão, dado que tal produto não obedece ao princípio da antissimetria. A função de onda tem de ser escrita como um produto antissimétrico de funções de onda de um eletrão, obedecendo, desta forma, ao princípio de exclusão de Pauli. Para isso, é usado o determinante de Slater, envolvendo todas as orbitais-spin, com a seguinte forma (3.8).

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_a(x_1) & \chi_b(x_1) & \cdots & \chi_n(x_1) \\ \chi_a(x_2) & \chi_b(x_2) & \cdots & \chi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_a(x_N) & \chi_b(x_N) & \cdots & \chi_n(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.8)$$

O fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ garante a normalização da função de onda global e as funções χ_i podem, quando o Hamiltoniano não contém explicitamente termos que dependam do spin, escrever-se na forma:

$$\chi_a(x_1) = \phi_p(r_1) \sigma(1) \quad (3.9)$$

sendo $\phi_p(r_1)$ uma função das coordenadas espaciais do eletrão e $\sigma(1)$ a função de spin, que pode assumir os valores discretos $\sigma(1) = \alpha(1)$ ou $\sigma(1) = \beta(1)$.

De acordo com as aproximações descritas, a energia eletrónica do sistema descrito pela função de onda (3.9) é expressa como o valor expectável do Hamiltoniano (3.5):

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.10)$$

o qual, de acordo com o princípio variacional, é sempre não inferior à energia exata do sistema no estado eletrónico considerado, verificando-se a igualdade entre ambos quando a função de onda Ψ for a função de onda real que descreve o sistema em causa. Este facto indica que podemos aproximar-nos da solução da equação de Schrödinger se fizermos variar a função de onda Ψ de forma a minimizar o valor expectável (3.10).

O método de Hartree-Fock inicia-se então com uma função de onda construída com parâmetros ajustáveis e alteram-se esses parâmetros de modo a minimizar o valor de E . A melhor função de onda será aquela da qual resulta a menor energia, sendo certamente a que estará mais próxima do valor exato da energia, E_0 .

Quando o princípio variacional é aplicado a uma função de onda do tipo determinante de Slater de orbitais-spin, equação (3.8), obtêm-se as equações (monoeletrónicas) de Hartree-Fock:

$$F(1) \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (3.11)$$

onde ε_a é a energia da orbital χ_a e F é o operador de Fock definido por:

$$F(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \sum_{b=1}^N [J_b(1) - K_b(1)] \quad (3.12)$$

Os operadores de Coulomb, $J_b(1)$, descrevendo a repulsão coulombiana entre duas densidades de carga, e de permuta, $K_b(1)$, descrevendo efeitos não-clássicos associados à permuta das coordenadas de dois eletrões, definem-se como:

$$J_b(1) \chi_a(1) = \langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \rangle \chi_a(1) \quad (3.13)$$

$$K_b(1) \chi_a(1) = \langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \rangle \chi_b(1) \quad (3.14)$$

As equações (3.11) apenas podem resolver-se de forma iterativa, dado que, como se pode constatar, os operadores de Coulomb (3.13) e de permuta (3.14), que integram o operador de Fock, só podem ser conhecidos após o conhecimento das funções próprias deste, χ_a . Por esta razão, o método de Hartree-Fock é designado por método do campo autocoerente (self consistent field, SCF): as iterações repetem-se até que a densidade eletrónica deixe de variar e a energia atinja o seu valor mínimo.

As equações de Hartree-Fock apenas podem ser resolvidas numericamente tornando pouco prática a utilização subsequente das funções de onda correspondentes, ϕ_p . Torna-se, então, comum expandir as orbitais moleculares (espaciais), ϕ_{pi} , em termos de um conjunto de funções monoelétrónicas (funções de base), χ_μ , na forma (3.15).

$$\phi_{pi} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (3.15)$$

As funções monoelétrónicas ϕ_{pi} são geralmente escolhidas por forma a representarem orbitais atómicas, razão pela qual o procedimento se designa por método de combinação linear de orbitais atómicas (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO). Substituindo a expressão (3.15), na expressão (3.11), obtêm-se as equações matriciais alternativas, denominadas equações de Roothaan-Hall ^[7,8].

3.1.4. Conjuntos de funções de base

Os conjuntos de funções de base permitem a representação matemática adequada das orbitais moleculares através de combinações lineares dos elementos do conjunto, cujos coeficientes da expansão passam a desempenhar o papel de parâmetros variacionais para a minimização da energia eletrônica. Em geral as funções de base são escolhidas de modo a serem centradas nos átomos e, assim, estarem de alguma forma associadas a orbitais atômicas.

Os primeiros tipos de funções de base utilizados foram as funções de base do tipo Slater (Slater Type Orbitals, STO), escolhidas devido à sua semelhança com as orbitais atômicas do átomo de hidrogénio; são descritas pela expressão geral (3.16), em que N é uma constante de normalização, ζ , expoente da orbital, é uma constante que determina o tamanho da orbital, n , l e m são os números quânticos principal, de momento angular e magnético, respetivamente, Y_{lm} é uma função harmónica esférica, que descreve o comportamento angular da orbital, enquanto que o comportamento radial é descrito pelo termo r^{n-1} , e r , θ e ϕ são coordenadas esféricas.

$$\chi_{STO} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.16)$$

Com a aplicação de métodos computacionais a sistemas poliatômicos, tornou-se evidente que a utilização de funções de base do tipo STO rapidamente se mostra impraticável, dado que exige a integração numérica de uma quantidade muito elevada de integrais moleculares, resultando em cálculos demasiado lentos. Por este motivo, foram introduzidas as funções de base do tipo Gaussiano (Gaussian Type Orbitals, GTO), cuja forma funcional geral traduzida em (3.17) tem a particularidade de permitir simplificar muitíssimo o cálculo dos integrais moleculares.

$$\chi_{GTO} = N e^{-\alpha r^2} x^a y^b z^c \quad (3.17)$$

Na expressão (3.17), α é uma constante que determina a extensão radial, a , b e c são números inteiros positivos, x , y e z são as coordenadas cartesianas. É a dependência exponencial no quadrado da coordenada radial, $e^{-\alpha r^2}$, que permite que os integrais moleculares sejam tratados computacionalmente com maior facilidade. No entanto, uma única função Gaussiana não é suficiente para representar uma orbital atômica, sendo necessário utilizar um conjunto de funções Gaussianas. Para representar adequadamente cada função de Slater são efetuadas combinações lineares fixas de funções tipo gaussiano, designadas por funções gaussianas contraídas, em oposição às funções

gaussianas originais, denominadas primitivas. Por exemplo, a função de base STO-3G é uma função de base que utiliza três funções gaussianas para representar uma orbital do tipo Slater. Torna-se claro que a utilização de um mais elevado número de funções gaussianas na representação, cada uma delas caracterizadas por parâmetros diferentes, possibilita uma maior flexibilidade e exatidão na representação das orbitais moleculares, mas, por outro lado, acarreta também maior esforço do ponto de vista computacional. Dado que, do ponto de vista químico, os eletrões de valência são tipicamente mais relevantes do que os eletrões internos, Pople *et al.* ^[9,10] introduziram conjuntos de funções de base, designadas por “split valence”, que permitem descrever de forma mais detalhada e rigorosa as orbitais de valência. Para referir este tipo de funções de base, utiliza-se em geral a notação *a-bcG*, em que cada letra corresponde ao número de funções Gaussianas usadas em cada parte do modelo: *a* descreve a orbital da camada interna, *b* e *c* correspondem às duas orbitais do tipo Slater (STO), necessárias para descrever a orbital atômica de valência. A função de base 6-31G é um exemplo deste tipo de funções de base, em que as orbitais atômicas internas de cada átomo presente na molécula são descritas por seis funções GTO e cada uma das orbitais de valência é descrita por duas funções de base, tendo a primeira três funções GTO e a segunda apenas uma função GTO. O conjunto de funções de base acabado de descrever utiliza funções gaussianas com dois expoentes diferentes para as orbitais de valência, mas esta filosofia pode facilmente ser estendida a um maior número de expoentes diferentes, originando, por exemplo, o conjunto de funções de base 6-311G.

Os efeitos de polarização das nuvens eletrónicas podem ser tidos em conta neste tipo de conjuntos de funções de base através da inclusão de funções adicionais (polarized basis set): orbitais do tipo *d* para os átomos pesados do primeiro período exceto hidrogénio e hélio, simbolizadas por (*) ou (*d*) ou também, orbitais do tipo *p* para os átomos de hidrogénio, simbolizadas por (**) ou (*d,p*).

Também podem ser adicionadas funções difusas (diffuse basis set), simbolizadas por (+) ou (++) , que permitem às orbitais atômicas ocuparem uma região maior (o primeiro (+) corresponde às funções difusas das orbitais *s* e *p* dos átomos do segundo e terceiro período e o segundo (+) corresponde às funções difusas das orbitais *s* dos átomos de hidrogénio). Quando os eletrões de um sistema se encontram a uma distância maior do núcleo, como é o caso de aniões moleculares, este tipo de funções melhora a sua representação.

Quanto maior for o número de funções de base, maior será o grau de flexibilidade na expansão orbital e, conseqüentemente, melhores resultados serão obtidos. No limite de um conjunto completo de funções de base, necessariamente infinito, a energia obtida é designada por limite de Hartree-Fock. Este limite é, no entanto, muito difícil de alcançar

dado que quer o tempo, quer a complexidade do cálculo aumentam significativamente com o aumento do número de funções de base.

3.1.5. Correlação eletrónica

A principal limitação do método de Hartree-Fock resulta do facto de considerar que cada eletrão se move num campo médio produzido pelos restantes eletrões e por ele próprio, ignorando desta forma os efeitos das interações instantâneas entre cada eletrão e os restantes, isto é, a correlação eletrónica. As energias calculadas apresentam um erro, já que na realidade o movimento dos eletrões está correlacionado. Este erro na energia do sistema, que se denomina energia de correlação, E_{corr} , é definido pela diferença entre o valor exato de energia, E_{exata} , e a energia de Hartree-Fock, E_{HF} , de acordo com a expressão (3.18).

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (3.18)$$

A energia de correlação é sempre um valor negativo porque, pelo princípio variacional, $E_{HF} > E_{exata}$.

Embora a energia de correlação seja frequentemente uma fração pequena da energia eletrónica total, a realidade é que as energias envolvidas nas reações químicas também são muito pequenas quando comparadas com as energias dos sistemas que nelas participam. Assim, torna-se evidente a importância de recorrer a técnicas que permitam a inclusão de pelo menos uma parte da correlação eletrónica, quando o que se pretende é o estudo de propriedades químicas dos sistemas.

3.1.6. Métodos Pós-Hartree-Fock

Os métodos Pós-Hartree-Fock usam como ponto de partida o método de Hartree-Fock. O método de Møller-Plesset é um dos métodos mais usados e baseia-se na formulação de Møller-Plesset^[11] da teoria das perturbações, de acordo com a qual o Hamiltoniano do sistema, \hat{H} , pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (3.19)$$

em que \hat{H}^0 é o operador Hamiltoniano do sistema não perturbado, cujas funções próprias e energias são conhecidas exatamente, \hat{H}' é operador Hamiltoniano que descreve a perturbação e λ é uma medida da força da perturbação que varia entre 0 e 1, sendo 0 na ausência da perturbação e 1 quando a perturbação está totalmente introduzida.

A equação de Schrödinger para o sistema é

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (3.20)$$

sendo Ψ_n a função de onda e E_n a energia do estado n no sistema perturbado. Para o caso do sistema não perturbado ($\lambda = 0$) a equação (3.20) é escrita da seguinte forma:

$$\hat{H}^0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0 \quad (3.21)$$

onde Ψ_n^0 é a função de onda e E_n^0 é a energia do estado n no sistema não perturbado, ambas conhecidas. A partir do cálculo das correções às energias E_n^0 e às funções Ψ_n^0 do sistema não perturbado, resultantes da perturbação, são obtidas aproximações à energias E_n e à funções de onda Ψ_n do sistema perturbado. Para isso, E_n e Ψ_n são expandidas em série de Taylor das potências de λ .

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots + \lambda^k E_n^k \quad (3.22)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots + \lambda^k \Psi_n^k \quad (3.23)$$

E_n^k e Ψ_n^k são, respetivamente, as correções à energia e à função de onda de ordem k .

A correção de segunda ordem à energia, E_n^2 , é a aproximação mais simples à energia de correlação, uma vez que a soma das componentes de ordem zero, E_n^0 , e de primeira ordem, E_n^1 , corresponde exatamente à energia de Hartree-Fock.

O método perturbacional permite a inclusão sucessiva de correções de ordem mais elevada à energia de Hartree-Fock, resultando em energias cada vez mais rigorosas. Na prática, para se limitar a complexidade dos cálculos e o seu custo computacional a série perturbacional (3.22) é truncada a partir da segunda ordem, resultando no denominado método MP2, ou, em situações de maior rigor, a partir apenas da quarta ordem, do que resulta o método denominado MP4.

Para além dos métodos baseados na teoria das perturbações, outros métodos são também com frequência utilizados com a finalidade de introduzir correções aos resultados obtidos pelo método de Hartree-Fock com vista a colmatar as suas deficiências no que

diz respeito à descrição da correlação eletrónica, em que se destacam o método da Interação de Configurações (CI, *Configuration Interaction*) e a teoria dos Conjuntos Acoplados (CC, *Coupled-Clusters*).

3.2. Teoria do funcional de densidade

A teoria do funcional de densidade (DFT) pode ser vista como uma reformulação da do formalismo da Mecânica Quântica, em que a energia de um sistema é calculada a partir da densidade eletrônica, ρ , que adquire o papel central desempenhado pela função de onda na teoria de Hartree-Fock. Esta teoria teve origem no teorema de Hohenberg-Kohn ^[12] que demonstra a existência de um único funcional (função de uma função) que determina exatamente a energia e a densidade no estado fundamental. Contudo, este teorema não fornece a forma analítica deste funcional.

Kohn e Sham ^[13], propuseram que o funcional de energia, $E[\rho]$ para um sistema de N elétrons e M núcleos fosse expresso da seguinte forma:

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.24)$$

$$T[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \psi_i(r_1) \nabla_i^2 \psi_i(r_1) dr_1 \quad (3.25)$$

$$V[\rho] = -\sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{r_{1A}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (3.26)$$

em que $T[\rho]$ representa a energia cinética dos elétrons, $V[\rho]$ corresponde à energia potencial da atração elétron-núcleo e às energias de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo, e $E_{xc}[\rho]$ é a soma das energias de permuta e correlação (exchange-correlation energy) que contempla todas as interações intereletrônicas não-clássicas. Os mesmos investigadores, também sugeriram que a densidade eletrônica, $\rho(r)$, na equação (3.24) fosse expressa em termos de um conjunto de orbitais espaciais de um elétron, ψ_i , denominadas orbitais de Kohn-Sham, através da equação (3.27).

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (3.27)$$

As orbitais de Kohn-Sham, $\psi_i(r_1)$, são determinadas através da resolução das equações monoeletrônicas,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 dr_1 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) \right] \psi_i(r_1) \equiv h_{KS} \psi_i(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \quad (3.28)$$

onde o operador h_{KS} , denominado operador de Kohn-Sham, é um operador monoelectrónico que integra, para além dos termos definidos atrás (3.24 a 3.26), um termo que descreve a energia de permuta-correlação:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (3.29)$$

Uma vez que não é conhecida a forma exata do funcional $E_{xc}[\rho(r)]$ torna-se necessário adotar descrições aproximadas que permitam, ainda assim, obter estimativas rigorosas da energia dos sistemas em estudo. A aproximação mais simples para $E_{xc}[\rho(r)]$ é conhecida como aproximação de densidade local (LDA, Local Density Approximation) e utiliza como modelo um gás eletrónico uniforme do qual resulta que o funcional de permuta-correlação, $E_{xc}[\rho(r)]$, é apenas função da densidade eletrónica. Esta aproximação é viável para a determinação de geometrias de equilíbrio e frequências vibracionais, mas o mesmo não acontece no caso das energias de ligação, por exemplo.

As aproximações de tipo não-local (NLDA, Non Local Density Approximation) são mais rigorosas pois, na descrição de $E_{xc}[\rho(r)]$, incluem para além da dependência na densidade eletrónica, $\rho(r)$, também a dependência no seu gradiente, $\nabla\rho(r)$.

Um dos funcionais mais vulgarizados é o designado por B3LYP ^[14], tratando-se de um funcional híbrido que combina o funcional de Becke de três parâmetros empíricos e o funcional não local de Lee, Yang e Parr ^[15], para a permuta e para a correlação, respetivamente.

3.3. Métodos compósitos

Como já foi referido, uma limitação importante do método de Hartree-Fock resulta da forma deficiente como trata o problema da correlação eletrónica, limitação que pode ser, pelo menos, parcialmente corrigida pelo recurso a técnicas pós-Hartree-Fock. Outras limitações resultam do facto de se utilizarem conjuntos de funções de base cujo tamanho é necessariamente restrito. A descrição muito rigorosa da energética dos sistemas moleculares envolverá o recurso quer a elevados níveis de descrição da correlação eletrónica quer a conjuntos de funções de base de tamanho muitíssimo alargado, idealmente conjuntos completos (isto é, infinitos) de funções de base. Progredir em qualquer destas direções envolve aumentos enormes, quer na complexidade dos procedimentos de cálculos quer no tempo e na quantidade de recursos computacionais.

Os métodos compósitos permitem estimar energias moleculares muito rigorosas, com um custo computacional reduzido, recorrendo a combinações criteriosas de diversos métodos computacionais e utilizando diferentes conjuntos de funções de base e níveis de correlação eletrónica. Estes métodos visam reproduzir os resultados de cálculos com inclusão extensiva de energia de correlação e conjuntos de funções de base muito alargados, mas recorrendo apenas a cálculos que ainda só são praticáveis para moléculas de tamanho médio.

Neste trabalho, foram usados os métodos de cálculo G3^[16] e G3(MP2)^[17]. Em ambos os métodos as energias do ponto zero são calculadas a partir da teoria de Hartree-Fock [HF/6-31G(*d*)], com um fator de escala de 0.8929, e as geometrias são calculadas utilizando a teoria de perturbação de segunda ordem [MP2(FU)/6-31G(*d*)]. A principal diferença entre estes dois métodos encontra-se na correção relativa à extensão do conjunto de funções de base, ou seja, os efeitos da inclusão de funções difusas e de funções de polarização, que é obtida por teoria das perturbações de quarta ordem (MP4) no método G3 e por teoria das perturbações de segunda ordem (MP2) no método G3(MP2).

Em termos de qualidade de resultados e de custo computacional, há diferenças entre estes dois métodos, sendo o método G3 o que apresenta uma melhor qualidade de resultados e o método G3(MP2) o que tem um custo computacional mais baixo.

3.4. Cálculos efetuados

No decurso deste trabalho foram realizados vários cálculos computacionais para a determinação de diversas propriedades termodinâmicas. Para efetuar todos estes cálculos recorreu-se ao programa computacional Gaussian 03^[18].

3.4.1. Otimização de geometria

O processo de otimização da geometria é iterativo, ou seja, partindo de uma geometria inicial arbitrária (próxima da geometria de equilíbrio), as coordenadas dos núcleos vão sendo alteradas até se obter a geometria de energia mínima (geometria de equilíbrio).

A energia total do sistema define uma superfície de energia potencial que controla o movimento dos núcleos. Para um sistema com N átomos, a energia total é uma função de $3N - 6$ ($3N - 5$ para sistemas lineares) coordenadas internas. As estruturas geométricas que correspondem às estruturas com interesse químico correspondem a pontos estacionários dessa superfície de energia potencial que são os pontos para os quais o gradiente da energia total se anula, de acordo com a equação (3.30), em que R_μ é uma coordenada atômica.

$$\frac{\partial E_{Total}}{\partial R_\mu} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, 3N - 6(3N - 5) \quad (3.30)$$

Os procedimentos de otimização de geometrias visam, então, localizar os pontos críticos na superfície de energia potencial. Após a localização dos pontos estacionários, estes devem ser caracterizados enquanto mínimos, máximos ou pontos de sela, dependendo dos valores próprios da matriz Hessiana, cujos elementos são:

$$\frac{\partial^2 E_{Total}}{\partial R_\mu \partial R_\nu}, \quad \mu, \nu = 1, 2, \dots, 3N - 6(3N - 5) \quad (3.31)$$

Se os valores próprios da matriz Hessiana forem todos positivos ou todos negativos, o ponto estacionário é um mínimo de energia (energia de equilíbrio) ou um máximo local, respetivamente. O ponto estacionário é um ponto de sela de primeira ordem quando apenas um dos valores próprios é negativo. Apenas os mínimos e os pontos de sela de

primeira ordem têm importância em Química, por estarem associados a geometrias de equilíbrio e de estados de transição, respetivamente.

3.4.2. Frequências vibracionais

A construção e diagonalização da matriz Hessiana permite, para além da caracterização das geometrias de equilíbrio como mínimos, obter o conjunto das frequências vibracionais, que são proporcionais à raiz quadrada dos valores próprios dessa mesma matriz.

As frequências vibracionais harmónicas obtidas a partir de cálculos de Hartree-Fock ou DFT são sempre superiores às frequências vibracionais experimentais, o que se deve essencialmente aos efeitos anarmónicos e de correlação não serem considerados de forma adequada, bem como à utilização de conjuntos de funções de base muito restritos. Contudo o carácter sistemático deste erro possibilita que as frequências vibracionais calculadas possam ser corrigidas através da utilização de fatores de escala ^[19], permitindo que sejam utilizadas na determinação de propriedades termodinâmicas.

As energias que se obtêm diretamente dos procedimentos de cálculo referem-se a sistemas sem vibração (núcleos fixos), isolados e no estado gasoso. Contudo, dado tratar-se de sistemas quânticos, mesmo no estado quântico de menor energia, a $T = 0$ K, tais sistemas possuem energia vibracional residual, designada por energia vibracional do ponto-zero, E_{ZP} , que é dada pela seguinte expressão:

$$E_{ZP} = \frac{1}{2}h \sum_i \nu_i \quad (3.32)$$

sendo h a constante de Planck e ν_i as frequências vibracionais do sistema. Para temperaturas diferentes de 0 K é necessário ter em conta que os diversos estados vibracionais, rotacionais e translacionais do sistema passam a estar ocupados e contribuem para a sua energia total. Admitindo que o sistema tem um comportamento ideal, a variação da energia interna quando a temperatura varia entre $T = 0$ K e uma temperatura T , é dada pela expressão (3.33), onde $E_{trans}(T)$ e $E_{rot}(T)$ correspondem às energias translacional e rotacional, respetivamente, e $\Delta_{0\text{ K}}^T E_{vib}$ corresponde à variação de energia vibracional associada a esta variação de temperatura.

$$\Delta_{0\text{ K}}^T E = E_{trans}(T) + E_{rot}(T) + \Delta_{0\text{ K}}^T E_{vib} \quad (3.33)$$

Admitindo comportamento ideal, as diferentes componentes da energia “térmica” assumem as formas:

$$E_{\text{trans}}(T) = \frac{3}{2}RT \quad (3.34)$$

$$E_{\text{rot}}(T) = \frac{3}{2}RT \quad (\text{sistema não linear}) \quad (3.35)$$

$$\Delta_{0\text{ K}}^T E_{\text{vib}} = N_A h \sum_i \frac{\nu_i}{\left(e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1\right)} \quad (3.36)$$

Nas expressões (3.34), (3.35) e (3.36), R é a constante dos gases ideais, N_A é a constante de Avogadro e k é a constante de Boltzmann.

3.4.3. Energia e entalpia de reação

A energia do sistema obtida a partir de cálculos computacionais, corresponde à energia de um sistema isolado a uma temperatura de 0 K, enquanto que os valores experimentais para a energia/entalpia de reação são determinados para uma temperatura de 298.15 K. Logo, torna-se necessário converter os valores obtidos a $T = 0$ K para $T = 298.15$ K.

Considerando a reação química, em fase gasosa, representada pela equação química seguinte:



a variação de energia de reação, a $T = 298.15$ K, $\Delta_r E^0(298.15\text{ K})$, pode ser obtida através da expressão (3.38).

$$\begin{aligned} \Delta_r E^0(298.15\text{ K}) = & \Delta_r E_{\text{el}}(0\text{ K}) + \Delta_{0\text{ K}}^{298.15\text{ K}}(\Delta_r E_{\text{el}}) + \Delta_r E_{\text{ZP}} + \\ & \Delta_{0\text{ K}}^{298.15\text{ K}}(\Delta_r E_{\text{vib}}) + \Delta_r E_{\text{rot}}(298.15\text{ K}) + \Delta_r E_{\text{trans}}(298.15\text{ K}) \end{aligned} \quad (3.38)$$

Onde $\Delta_r E_{\text{el}}(0\text{ K})$ é a diferença entre as energias eletrónicas totais dos produtos e reagentes à temperatura $T = 0$ K, $\Delta_{0\text{ K}}^{298.15\text{ K}}(\Delta_r E_{\text{el}})$ representa a variação entre $T = 0$ K e

$T = 298.15$ K da diferença entre as energias eletrônicas totais de produtos e reagentes, $\Delta_r E_{ZP}$ corresponde à diferença entre as energias vibracionais do ponto-zero de produtos e reagentes, $\Delta_{0\text{ K}}^{298.15\text{ K}}(\Delta_r E_{\text{vib}})$ é a variação entre $T = 0$ K e $T = 298.15$ K da diferença entre as energias vibracionais de produtos e reagentes, $\Delta_r E_{\text{rot}}(298.15\text{ K})$ e $\Delta_r E_{\text{trans}}(298.15\text{ K})$ correspondem à diferença entre as energias rotacionais e translacionais, respetivamente, dos produtos e dos reagentes, à temperatura $T = 298.15$ K.

Considerando que todas as espécies têm um comportamento ideal, a variação da entalpia de reação, à temperatura de 298.15 K, $\Delta_r H^0(298.15\text{ K})$ é dada pela seguinte equação:

$$\Delta_r H^0(298.15\text{ K}) = \Delta_r E^0(298.15\text{ K}) + \Delta n RT \quad (3.39)$$

em que Δn representa a variação da quantidade de substância relativa à reação (3.37).

3.4.4. Estimativa de entalpias de formação padrão, no estado gasoso

Para um determinado composto, é possível estimar o valor da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298.15 K, $\Delta_f H_m^0(\text{g})$, recorrendo a reações de trabalho adequadas. Dadas as deficiências no tratamento da energia de correlação que os métodos de cálculo quântico inevitavelmente incorporam, estas reações de trabalho devem ser escolhidas, tanto quanto possível, por forma a que ocorra a maior similaridade possível entre os reagentes e os produtos da reação. Para que tal se verifique estas reações são, de preferência, escolhidas por forma a serem isodésmicas ou, mesmo, homodésmicas. Dado que em qualquer caso, a determinação da entalpia molar de formação padrão do composto em estudo exige o conhecimento dos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, a $T = 298.15$ K, de todas as restantes espécies intervenientes na reação, quando tal não é possível torna-se imprescindível recorrer a outros tipos de reações. Incluem-se neste tipo de reações, as reações de atomização que envolvem os átomos nos estados fundamentais como espécies auxiliares.

Nas reações isodésmicas, os números e os tipos de ligações são conservadas entre reagentes e produtos, devendo, para isso, verificar-se semelhança estrutural entre ambos, pelo que os erros resultantes de um deficiente tratamento da correlação eletrónica serão presumivelmente similares em ambos os lados, cancelando-se em grande parte.

Neste tipo de reações estão incluídas as reações de separação das ligações (BSR), em que cada ligação entre os átomos pesados (isto é, que não são átomos de hidrogénio) é separada nos fragmentos mais simples envolvendo apenas dois átomos pesados com o mesmo tipo de ligações, embora não satisfaçam os requisitos para o máximo cancelamento de erros. No caso das reações homodésmicas, além do número e tipo de ligações serem conservados, também é mantida invariante a hibridização atômica entre os reagentes e os produtos da reação. Estes dois tipos de reações conduzem a uma melhor estimativa dos valores de energias de reação devido ao cancelamento dos erros nas energias de correlação entre os reagentes e produtos.

Para uma reação de trabalho do tipo:



cuja a variação da entalpia de reação se representa por $\Delta_r H_m^0$, a fórmula geral da equação para a estimativa da entalpia de formação de um composto A é dada pela expressão (3.41).

$$\Delta_f H_m^0(g, A) = \Delta_f H_m^0(g, C) + \Delta_f H_m^0(g, D) - \Delta_f H_m^0(g, B) - \Delta_r H_m^0 \quad (3.41)$$

Os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, $\Delta_f H_m^0(g)$, das espécies B, C e D são conhecidos e o valor da variação da entalpia de reação, $\Delta_r H_m^0$, é calculado pela expressão (3.42).

$$\Delta_r H_m^0 = \sum H^0(g, \text{produtos}) - \sum H^0(g, \text{reagentes}) \quad (3.42)$$

Nas reações de atomização todas as ligações do composto são homoliticamente quebradas, originando os respetivos átomos. Considerando a reação de atomização, para a espécie gasosa $A_a B_b C_c$, representada pela equação química seguinte:



A estimativa da entalpia de formação de um composto $A_a B_b C_c$ é efetuada pela expressão (3.44), em que $\Delta_r H_m^0$ é a entalpia da reação de atomização representada em (3.43)

$$\Delta_f H_m^0(g, A_a B_b C_c) = \Delta_f H_m^0(g, A) + \Delta_f H_m^0(g, B) + \Delta_f H_m^0(g, C) - \Delta_r H_m^0 \quad (3.44)$$

Os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, $\Delta_f H_m^0(g)$, dos átomos A, B e C são muito bem conhecidas e rigorosas, o que constitui uma vantagem deste tipo de reações, e o valor da variação da entalpia de reação, $\Delta_r H_m^0$, é dado expressão (3.42). No entanto, as estruturas do composto em estudo e dos átomos que o constituem são muito diferentes, nomeadamente, todas as ligações químicas presentes na molécula em estudo são quebradas ao passar para os produtos da reação. Como os pares de eletrões participantes numa mesma ligação química estão fortemente correlacionados, é provável que o deficiente tratamento da energia de correlação assuma particular importância neste tipo de reações, podendo originar erros na estimativa da respetiva entalpia molar de formação padrão. Assim, as reações de atomização apenas poderão ser eficientemente utilizadas com energias calculadas a partir de métodos de cálculo muito rigorosos.

3.4.5. Aromaticidade

A aromaticidade é uma manifestação de fenómenos de natureza eletrónica que estabilizam algumas moléculas e cujos mecanismos estão longe de ser perfeitamente compreendidos. Uma forma de avaliar a aromaticidade de um composto baseia-se no estudo das propriedades magnéticas, nomeadamente nos efeitos das correntes induzidas no sistema electrónico que participa na deslocalização circular, assumindo particular relevância os denominados desvios químicos independentes de núcleos (NICS), que podem ser calculados e estudados de acordo com a metodologia desenvolvida por Schleyer *et al.* [20].

Geralmente são determinados os valores dos desvios químicos independentes de núcleos em diferentes pontos do espaço próximos do sistema molecular, nomeadamente no centro geométrico do anel, NICS(0), e também 1 Å acima do anel, NICS(1.0). A aromaticidade é habitualmente avaliada através da análise destes valores calculados: os sistemas aromáticos apresentam valores significativamente negativos dentro dos anéis, em resultado das correntes diamagnéticas induzidas no anel pelo campo magnético aplicado, enquanto os sistemas anti-aromáticos apresentam valores positivos, associados às correntes paramagnéticas induzidas no anel.

Por outro lado, dado que as correntes no anel resultam da deslocalização dos eletrões π e são induzidas essencialmente por um campo magnético externo aplicado perpendicularmente ao plano do anel (convencionalmente, direção zz), é a componente do tensor de blindagem magnética para fora do plano do anel (zz) que contém as informações mais relevantes para a avaliação da aromaticidade, tal como foi sugerido por

Pople ^[21]. Assim, para além da habitual análise da componente isotrópica do desvio químico, σ_{iso} , torna-se também muito relevante a análise da sua componente para fora do plano, σ_{zz} , podendo, de novo, ambas as componentes ser avaliadas quer no centro geométrico do anel ($\sigma_{\text{iso}}(0)$ e $\sigma_{\text{zz}}(0)$) quer 1 Å acima desse plano ($\sigma_{\text{iso}}(1.0)$ e $\sigma_{\text{zz}}(1.0)$). A ocorrência de valores negativos para todas essas componentes constitui um indicador de carácter aromático.

Neste trabalho os valores dos NICS foram calculados por outro investigador ^[22] utilizando o procedimento GIAO (Gauge Independent Atomic Orbital) ^[23-26] e as funções de onda RHF/6-311G(*d,p*) nas geometrias otimizadas utilizando o método B3LYP/6-31G(*d*).

Referências

- [1] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York (1986).
- [2] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry – Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York (1996).
- [3] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Pearson Education S.A., 5ª Edição, Madrid (2001).
- [4] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Denmark (1999).
- [5] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1989).
- [6] J.P. Lowe, *Quantum Chemistry*, Academic Press, Student Edition, California (1978).
- [7] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69–89.
- [8] G.G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)* A205 (1951) 541–552.
- [9] J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 939–947.
- [10] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257–2261.
- [11] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618–622.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B71.
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–1138.
- [14] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [15] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1998) 785–789.
- [16] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 7764–7776.
- [17] L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 4703–4709.
- [18] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J. M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J.

-
- Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. Gill, M.W. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, *Gaussian 03*, revision C.02, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT (2004).
- [19] P.A. Scott, L. Random, *J. Chem. Phys.* 100 (1996) 16502–16513.
- [20] P.V.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N.J.R.V.E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* 118.(1996) 6317–6318.
- [21] J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 1111–1118.
- [22] Victor M.F. Morais, Comunicação pessoal (2014)
- [23] R. McWeeny, *Phys. Rev.* 126 (1962) 1028–1034.
- [24] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* 27 (1974) 789–807.
- [25] J.L. Dodds, R. McWeeny, A.J. Sadlej, *Mol. Phys.* 41 (1980) 1419–1430.
- [26] K. Wolinski, J.F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8251–8260.



RESULTADOS

CAPÍTULO 4

4. Resultados

Neste capítulo são apresentados detalhadamente todos os resultados experimentais e computacionais obtidos ao longo deste trabalho. As expressões utilizadas nos cálculos que originaram estes resultados estão descritas no Capítulo 2.

A calorimetria de combustão em bomba estática permite determinar as energias de combustão dos compostos, o que possibilita a determinação das respetivas entalpias molares de combustão e de formação padrão, no estado condensado. Os resultados dos diversos ensaios de combustão, o correspondente valor médio da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1 \text{ MPa}$), à temperatura de 298.15 K, o valor da percentagem de dióxido de carbono e os valores dos desvios padrão da média associados a cada um desses valores para cada um dos compostos estudados são apresentados em tabelas. O termo $m(\text{CO}_2, \text{total})$ representa a massa de dióxido de carbono formado na reação de combustão, todos os outros termos encontram-se definidos na secção (2.3). O valor do equivalente energético deste sistema calorimétrico, $\varepsilon_{cal} = (15551.2 \pm 1.6) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ [1], foi determinado a partir da combustão de ácido benzóico (NBS Standard Reference Material 39j), com um valor certificado de energia mássica de combustão, $\Delta_c u(\text{AB}) = -(26434 \pm 3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ [2], tendo sido reconfirmado periodicamente no decurso deste trabalho. Para todos os compostos estudados, foi considerado o seguinte valor para o coeficiente de pressão da energia específica $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -0.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$, a $T = 298.15 \text{ K}$, um valor típico para a maioria dos compostos orgânicos [3]. Para cada um dos compostos estudados são apresentados os valores da energia molar de combustão padrão, $\Delta_c U_m^0(\text{cr}, \text{l})$, da entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(\text{cr}, \text{l})$, e da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, $\Delta_f H_m^0(\text{cr}, \text{l})$, à temperatura de 298.15 K.

As entalpias molares de transição de fase, para alguns dos compostos estudados foram obtidas por microcalorimetria Calvet. Nestas determinações, as calibrações do microcalorímetro foram realizadas nas mesmas condições das experiências realizadas para o estudo dos compostos. Neste trabalho foram usados os seguintes calibrantes: *n*-undecano, para a vaporização, antraceno e naftaleno, para a sublimação. Os resultados dos ensaios de calibração, assim como o valor obtido para constante de calibração, k , para uma média de seis ensaios independentes, de cada um dos compostos estudados encontram-se em anexo, nas tabelas A1.1. a A1.7. As expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso, utilizadas no cálculo do termo de correção $\Delta_{298.15 \text{ K}}^T H_m^0$, quer para os calibrantes, quer para os compostos em estudo, foram determinados a partir dos valores das capacidades caloríficas no estado gasoso (tabela A2., em anexo),

tendo estes valores sido determinados computacionalmente a partir do cálculo das frequências vibracionais, usando o método HF/6-31G(d) [4].

Alguns dos compostos foram estudados recorrendo ao método de efusão de Knudsen. Assim, os diversos resultados experimentais, para cada um dos compostos, usando as nove células com diferentes orifícios de efusão encontram-se registados em tabelas. A maior parte dos valores de $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$, foram calculados usando a equação proposta por Monte *et al.* [5], em que os valores obtidos para as capacidades caloríficas molares padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, (tabela A2., em anexo) foram determinados computacionalmente, a partir do cálculo das frequências vibracionais, usando o método HF/6-31G(d) [4]. Foram determinados os valores da entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão, bem como de pressão de vapor, a $T = 298.15$ K, para cada um destes compostos.

Para os compostos estudados pelo método de efusão de Knudsen, foram efetuados estudos de calorimetria diferencial de varrimento com o objetivo de verificar a eventual existência de transições de fase até à temperatura de fusão. A rampa de aquecimento utilizada para cada um dos compostos foi iniciada à temperatura de 298.15 K, com uma velocidade de aquecimento de $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Foram também determinadas as temperaturas, T_{fus} , e entalpias de fusão, $\Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus})$, para esses compostos, os resultados obtidos estão listados em tabelas.

As entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, foram determinadas a partir das respetivas entalpias molares de formação padrão, no estado condensado, e das entalpias molares de transição de fase, de acordo com a relação (4.1).

$$\Delta_f H_m^o(g, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H_m^o(cr, l, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{cr,l}^g H_m^o(298.15 \text{ K}) \quad (4.1)$$

Nas respetivas tabelas estão esquematizadas as reações de trabalho usadas na estimativa do valor entalpia molar de formação padrão para cada um dos compostos, além do valor médio da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso e do correspondente desvio padrão da média, determinados a partir de estudos computacionais. Em anexo (tabela A3.) encontram-se os valores das entalpias calculados pelos métodos G3, G3(MP2) e B3LYP dos compostos em estudo e das espécies auxiliares utilizadas nas reações de trabalho, juntamente com os respetivos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K. São também apresentadas figuras representativas das geometrias otimizadas dos compostos estudados.

Os resultados encontram-se divididos em três grupos distintos: Indoles, Imidazoles e Triazoles, sendo cada um destes grupos subdividido em subconjuntos de compostos com maiores afinidades estruturais. Os resultados obtidos por via experimental e computacional estão resumidos de acordo com estes conjuntos de compostos. Todos os resultados serão analisados e interpretados no Capítulo 5.

4.1. Indoles

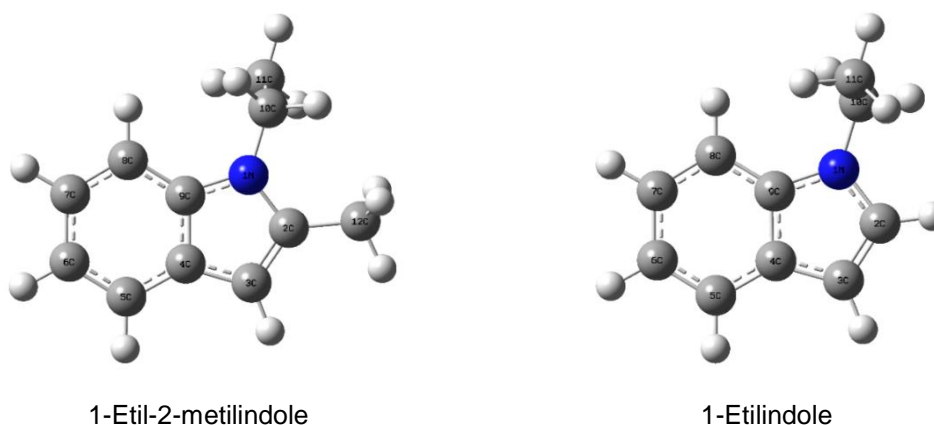
Os resultados experimentais e computacionais relativos aos compostos derivados do indole encontram-se agrupados em seis subconjuntos de compostos designados como: 1-Etil-2-R-indole ($R = H; CH_3$), 1-R-2-fenilindole ($R = H; CH_3; C_2H_5$), Ácidos indole carboxílicos, Indole carbaldeídos, Indole carboxilatos e, por fim, Indole-R-metanol e indole-R-etanol ($R = 2; 3$).

4.1.1. 1-Etil-2-R-indole ($R = H; CH_3$)

Foi apenas efetuado o estudo experimental do 1-etil-2-metilindole, pois o 1-etilindole não se encontrava disponível comercialmente. Para a determinação experimental do valor da entalpia molar formação padrão do 1-etil-2-metilindole, no estado gasoso, recorreu-se aos resultados obtidos por calorimetria de combustão em bomba estática e por microcalorimetria Calvet. A partir de cálculos computacionais, G3(MP2), foram estimadas as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, para o 1-etil-2-metilindole e para o 1-etilindole.

4.1.1.1. Conformações mais estáveis

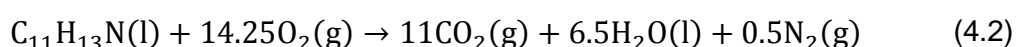
Na figura 4.1. são apresentadas as geometrias do 1-etil-2-metilindole e 1-etilindole, otimizadas pelo método MP2(FU)/6-31G(*d*).



4.1.1.2. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado

Na tabela 4.1. são apresentados os resultados dos diversos ensaios de combustão para o 1-etil-2-metilindole e o respetivo valor médio da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), à temperatura de 298.15 K, assim como valor médio da percentagem de dióxido de carbono recolhidos nos diversos ensaios.

- A equação que traduz a reação de combustão do 1-etil-2-metilindole, $C_{11}H_{13}N$, é expressa em (4.2).



- Auxiliar de combustão

Nos ensaios de combustão, as amostras de composto foram encerradas em sacos de Melinex[®] por se tratar de um líquido. A energia mássica de combustão padrão do Melinex[®], $\Delta_c u^0 = -(22902 \pm 5) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ [6].

Na tabela 4.2. estão registados os valores da energia molar de combustão padrão, bem como as entalpias molares de combustão e de formação padrão, no estado condensado, do 1-etil-2-metilindole.

Tabela 4.2. Energia molar de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), $\Delta_c U_m^0(l)$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(l)$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(l)$, no estado condensado, a $T = 298.15$ K, para o 1-etil-2-metilindole.

| Composto | $\frac{\Delta_c U_m^0(l)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_c H_m^0(l)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(l)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--------------------------|---|---|---|
| 1-Etil-2-metilindole (l) | -6190.1 ± 2.3 | -6196.9 ± 2.3 | 10.4 ± 2.7 |

4.1.1.3. Determinação da entalpia molar de vaporização padrão

- Constante de calibração

As experiências de calibração foram efetuadas à temperatura de 406.4 K, tendo a constante de calibração do calorímetro o valor $k = (1.0099 \pm 0.0067)$ determinada com *n*-undecano (valores disponíveis na tabela A1.1. em anexo).

- Expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso

As expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso, utilizadas no cálculo do termo de correção $\Delta_{298.15\text{ K}}^T H_m^0$, para o *n*-undecano (4.3) e para o 1-etil-2-metilindole (4.4), foram calculadas a partir dos valores das capacidades caloríficas no estado gasoso, (tabela A2., em anexo), determinados por HF/6-31G(d) [4].

n-undecano

$$\frac{C_{p,m}^0}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = -1.001 \times 10^{-6} (T/\text{K})^3 + 1.129 \times 10^{-3} (T/\text{K})^2 + 2.971 \times 10^{-1} (T/\text{K}) + 7.920 \times 10^1 \quad (4.3)$$

1-etil-2-metilindole

$$\frac{C_{p,m}^0}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = -5.114 \times 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 3.163 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 5.505 \times 10^{-1} (T/\text{K}) + 1.249 \times 10^1 \quad (4.4)$$

Na tabela 4.3. são apresentados os resultados experimentais obtidos no estudo da vaporização do 1-etil-2-metilindole, pela técnica de microcalorimetria Calvet, e o respetivo valor médio da entalpia molar de vaporização padrão, a $T = 298.15\text{ K}$.

Tabela 4.3. Entalpia molar de vaporização padrão, $\Delta_1^g H_m^0$, do 1-etil-2-metilindole, a $T = 298.15\text{ K}$.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{1,298.15\text{ K}}^{g,T} H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{298.15\text{ K}}^T H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_1^g H_m^0(298.15\text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----------------------|----------------------|--|--|---|
| 1 | 5.415 | 406.6 | 92.57 | 24.198 | 68.38 |
| 2 | 3.978 | 406.5 | 90.85 | 24.168 | 66.68 |
| 3 | 4.362 | 406.3 | 94.21 | 24.132 | 70.08 |
| 4 | 4.368 | 406.3 | 93.72 | 24.132 | 69.59 |
| 5 | 3.856 | 406.3 | 91.06 | 24.132 | 66.93 |
| 6 | 4.084 | 406.4 | 94.21 | 24.145 | 70.06 |
| $\langle \Delta_1^g H_m^0(298.15\text{ K}) \rangle = (68.6 \pm 1.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | | |

4.1.1.4. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Na tabela 4.4. estão registados os valores da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, da entalpia molar de vaporização padrão e da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, para o 1-etil-2-metilindole.

Tabela 4.4. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados condensado e gasoso, e da entalpia molar de vaporização padrão, a $T = 298.15$ K, para o 1-etil-2-metilindole.

| Composto | $\frac{\Delta_f H_m^o(l)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_l^g H_m^o}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^o(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--------------------------|---|--|---|
| 1-Etil-2-metilindole (l) | 10.4 ± 2.7 | 68.6 ± 1.3 | 79.0 ± 3.0 |

4.1.1.5. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Nas tabelas 4.5. e 4.6. são apresentadas as reações de trabalho utilizadas na determinação computacional, recorrendo ao método G3(MP2), dos valores da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, respetivamente, do 1-etil-2-metilindole e do 1-etilindole. Em cada uma destas tabelas é apresentado o valor médio da entalpia de molar formação padrão calculada e o correspondente valor do desvio padrão da média.

Em anexo, na tabela A3., encontram-se os valores das entalpias calculadas pelo método G3(MP2) para estes compostos, para os átomos e moléculas auxiliares envolvidas nas reações de trabalho, bem como os respetivos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298.15 K.

Tabela 4.5. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 1-etil-2-metilindole, a $T = 298.15$ K.

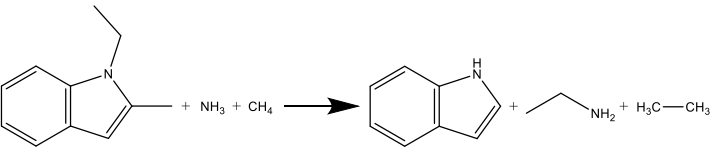
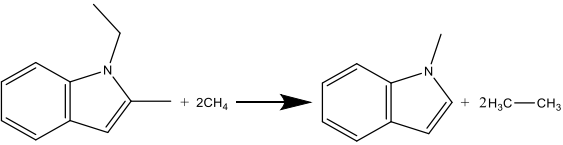
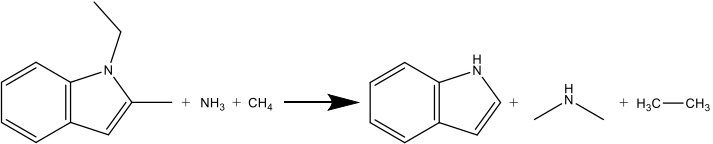
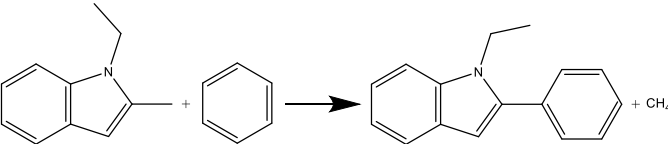
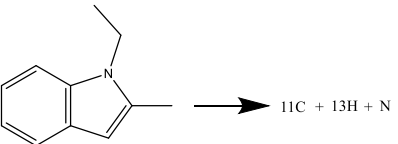
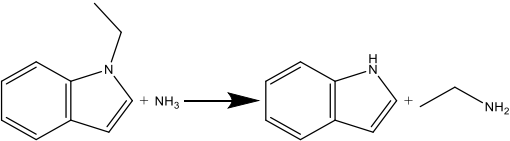
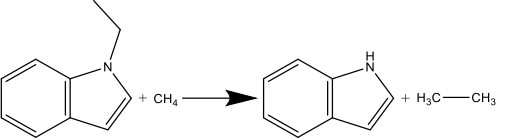
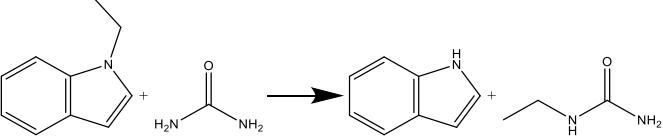
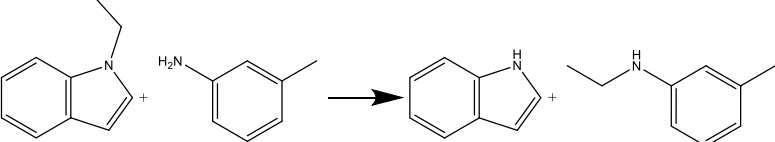
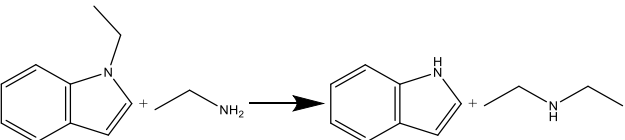
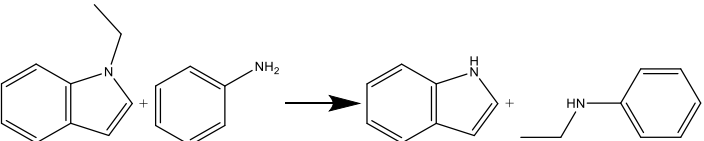
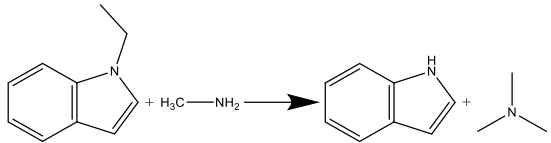
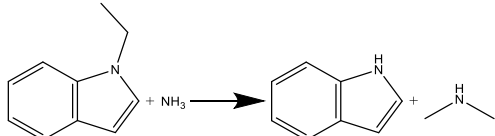
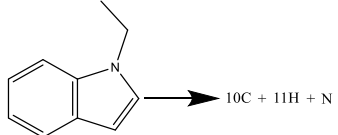
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | 66.6 | 87.0 |
|  | (2) | 51.1 | 86.2 |
|  | (3) | 100.1 | 82.0 |
|  | (4) | -27.7 | 88.3 |
|  | (5) | 11107.8 | 82.4 |
| $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (85.2 \pm 1.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | |

Tabela 4.6. Reações de trabalho e respectivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 1-etilindole, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | 36.2 | 126.6 |
|  | (2) | 20.8 | 125.8 |
|  | (3) | 20.8 | 121.5 |
|  | (4) | 17.0 | 116.7 |
|  | (5) | 15.6 | 106.6 |
|  | (6) | 17.2 | 116.2 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.6. (continuação)

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|--|---|
|  | (7) | 35.4 | 128.7 |
|  | (8) | 69.7 | 121.6 |
|  | (9) | 9915.6 | 121.9 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 5. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (122.4 \pm 1.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

4.1.2. 1-R-2-fenilindole (R = H; CH₃; C₂H₅)

Foram estudados, experimental e computacionalmente, os compostos 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole. A entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, dos três compostos estudados foi determinada a partir dos valores das entalpias molares de formação padrão, na fase cristalina, obtidos por calorimetria de combustão em bomba estática juntamente os valores das entalpias molares de sublimação padrão obtidos pelo método de efusão de Knudsen. A partir da análise dos termogramas, obtidos por DSC, não foi verificada qualquer transição de fase no intervalo de temperaturas estudado, e foram determinadas as temperaturas e entalpias de fusão destes compostos. A partir de cálculos computacionais, G3(MP2), foram estimados os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole.

4.1.2.1. Conformações mais estáveis

Na figura 4.2. são apresentadas as geometrias do 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole, otimizadas pelo método MP2(FU)/6-31G(d).

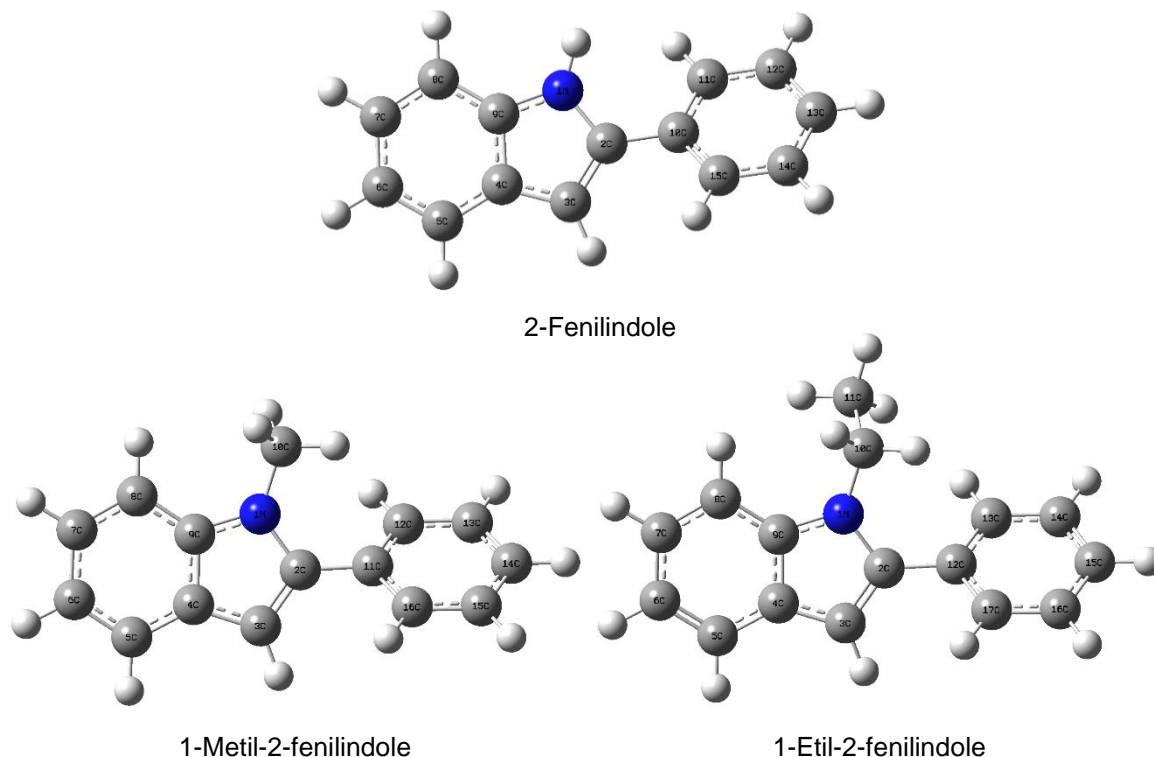


Figura 4.2. Geometrias otimizadas do 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole.

4.1.2.2. Determinação da temperatura e entalpia molar de fusão padrão

Nas tabelas 4.7. a 4.9. são apresentados os resultados obtidos para as temperaturas de fusão, T_{fus} , e os valores das entalpias molares de fusão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$, do 2-fenilindole, do 1-metil-2-fenilindole e do 1-etil-2-fenilindole, respetivamente, bem como o valor médio de cada um destes parâmetros.

Tabela 4.7. Temperatura e entalpia molar de fusão do 2-fenilindole.

| Ensaio | $\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|------------|-----------------------------------|---|
| 1 | 462.82 | 26.39 |
| 2 | 463.05 | 26.43 |
| 3 | 462.85 | 26.42 |
| 4 | 463.14 | 26.29 |
| 5 | 462.95 | 26.39 |
| Média | 462.97 ± 0.12 | 26.38 ± 0.05 |
| Literatura | 463.35–464.35 ^a | |

^aCertificado de análise do fabricante

Tabela 4.8. Temperatura e entalpia molar de fusão do 1-metil-2-fenilindole.

| Ensaio | $\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|------------|-----------------------------------|---|
| 1 | 373.54 | 25.78 |
| 2 | 373.83 | 25.47 |
| 3 | 373.43 | 25.66 |
| 4 | 373.40 | 25.75 |
| 5 | 373.43 | 25.75 |
| Média | 373.53 ± 0.16 | 25.68 ± 0.11 |
| Literatura | 371.15–373.15 ^[7] | |

Tabela 4.9. Temperatura e entalpia molar de fusão do 1-etil-2-fenilindole.

| Ensaio | $\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|------------|-----------------------------------|---|
| 1 | 357.32 | 28.44 |
| 2 | 357.54 | 28.43 |
| 3 | 357.50 | 28.38 |
| 4 | 357.54 | 28.38 |
| 5 | 357.60 | 28.34 |
| Média | 357.50 ± 0.10 | 28.40 ± 0.04 |
| Literatura | $358.25\text{--}359.15^{[8]}$ | |

4.1.2.3. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado

Nas tabelas 4.10., 4.11. e 4.12. são apresentados os resultados dos diversos ensaios de combustão, respetivamente, para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole, o valor médio da energia mássica de combustão padrão ($p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$), à temperatura de 298.15 K, assim como valor médio da percentagem de dióxido de carbono recolhido nos vários ensaios.

- As equações que traduzem as reações de combustão dos compostos 2-fenilindole ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$), 1-metil-2-fenilindole ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$) e 1-etil-2-fenilindole ($\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$), são expressas em (4.5), (4.6) e (4.7).

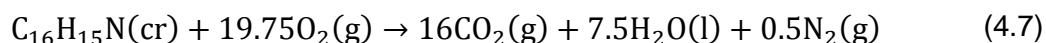
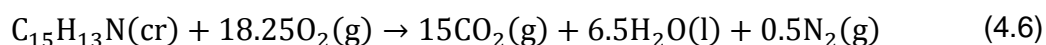
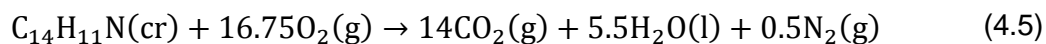


Tabela 4.10. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do 2-fenilindole, a $T = 298.15$ K.

[illegible]

Tabela 4.12. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do 1-etil-2-fenilindole, a $T = 298.15$ K.

[illegible]

Na tabela 4.13. estão registados os valores da energia molar de combustão padrão, bem como as entalpias molares de combustão e de formação padrão, no estado condensado, dos três compostos estudados.

Tabela 4.13. Energia molar de combustão padrão ($p^0 = 0.1 \text{ MPa}$), $\Delta_c U_m^0(\text{cr})$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(\text{cr})$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(\text{cr})$, no estado condensado, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole.

| Composto | $\frac{\Delta_c U_m^0(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_c H_m^0(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|----------------------------|---|---|---|
| 2-Fenilindole (cr) | -7215.7 ± 3.0 | -7221.3 ± 3.0 | 140.1 ± 3.5 |
| 1-Metil-2-fenilindole (cr) | -7884.8 ± 2.4 | -7891.6 ± 2.4 | 131.0 ± 3.1 |
| 1-Etil-2-fenilindole (cr) | -8535.1 ± 2.3 | -8543.2 ± 2.3 | 103.3 ± 3.1 |

4.1.2.4. Determinação da entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

Os compostos 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole foram estudados pelo método de efusão de Knudsen. Os resultados experimentais obtidos para os compostos estudados, usando as nove células de diferentes orifícios de efusão, estão registados na tabela 4.14. A representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para cada um dos compostos encontra-se nas figuras 4.3., 4.4. e 4.5.

Tabela 4.14. Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole.

| $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{t}{\text{s}}$ | Orifícios | $\frac{m}{\text{mg}}$ | | | $\frac{p}{\text{Pa}}$ | | |
|----------------------|----------------------|-----------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|
| | | | m_{A} | m_{B} | m_{C} | p_{A} | p_{B} | p_{C} |
| 2-Fenilindole | | | | | | | | |
| 382.10 | 10823 | A1-B4-C7 | 17.11 | 27.15 | 38.41 | 1.023 | 1.052 | 1.046 |
| 380.12 | 10823 | A2-B5-C8 | 15.04 | 22.75 | 31.37 | 0.885 | 0.868 | 0.832 |
| 378.15 | 10823 | A3-B6-C9 | 12.68 | 18.62 | 26.33 | 0.735 | 0.701 | 0.693 |
| 376.10 | 16273 | A1-B4-C7 | 15.00 | 23.06 | 31.94 | 0.592 | 0.590 | 0.574 |
| 374.12 | 16273 | A2-B5-C8 | 12.86 | 19.49 | 26.03 | 0.500 | 0.491 | 0.456 |
| 372.16 | 16273 | A3-B6-C9 | 10.78 | 15.79 | 22.61 | 0.412 | 0.392 | 0.393 |
| 370.10 | 23418 | A1-B4-C7 | 11.93 | 18.78 | 26.24 | 0.324 | 0.331 | 0.325 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.14. (continuação)

| $\frac{T}{K}$ | $\frac{t}{s}$ | Orifícios | $\frac{m}{mg}$ | | | $\frac{p}{Pa}$ | | |
|------------------------------|---------------|-----------|----------------|-------|-------|----------------|-------|-------|
| | | | m_A | m_B | m_C | p_A | p_B | p_C |
| 368.13 | 23418 | A2-B5-C8 | 10.38 | 15.53 | 21.73 | 0.278 | 0.270 | 0.262 |
| 366.16 | 23418 | A3-B6-C9 | 8.61 | 12.69 | 17.92 | 0.227 | 0.217 | 0.214 |
| 364.08 | 29690 | A1-B4-C7 | 8.28 | 13.34 | 18.73 | 0.176 | 0.184 | 0.182 |
| 362.11 | 29690 | A2-B5-C8 | 7.48 | 10.99 | 16.41 | 0.157 | 0.149 | 0.155 |
| 360.16 | 29690 | A3-B6-C9 | 5.91 | 8.85 | 12.42 | 0.122 | 0.119 | 0.116 |
| <u>1-Metil-2-fenilindole</u> | | | | | | | | |
| 353.12 | 10217 | A1-B4-C7 | 15.65 | 24.75 | 35.07 | 0.920 | 0.943 | 0.939 |
| 351.21 | 10217 | A2-B5-C8 | 12.87 | 20.56 | 28.56 | 0.745 | 0.772 | 0.745 |
| 349.17 | 10217 | A3-B6-C9 | 10.26 | 16.01 | 22.66 | 0.585 | 0.593 | 0.586 |
| 347.08 | 14434 | A1-B4-C7 | 11.96 | 18.58 | 26.67 | 0.494 | 0.497 | 0.501 |
| 345.14 | 14434 | A2-B5-C8 | 10.18 | 15.35 | 21.29 | 0.414 | 0.404 | 0.390 |
| 343.17 | 14434 | A3-B6-C9 | 8.07 | 12.15 | 16.97 | 0.323 | 0.316 | 0.308 |
| 341.12 | 23484 | A1-B4-C7 | 9.98 | 15.48 | 22.2 | 0.251 | 0.252 | 0.254 |
| 339.21 | 23484 | A2-B5-C8 | 8.66 | 12.73 | 17.66 | 0.214 | 0.204 | 0.197 |
| 337.18 | 23484 | A3-B6-C9 | 6.49 | 9.93 | 13.91 | 0.158 | 0.157 | 0.154 |
| 335.10 | 27059 | A1-B4-C7 | 5.90 | 9.27 | 12.75 | 0.128 | 0.130 | 0.126 |
| 333.17 | 27059 | A2-B5-C8 | 4.87 | 7.37 | 10.32 | 0.104 | 0.102 | 0.099 |
| 331.17 | 27059 | A3-B6-C9 | 3.52 | 5.64 | 8.14 | 0.074 | 0.077 | 0.077 |
| <u>1-Etil-2-fenilindole</u> | | | | | | | | |
| 349.08 | 10816 | A1-B4-C7 | 18.23 | 28.50 | 40.53 | 0.974 | 0.987 | 0.986 |
| 347.08 | 16215 | A2-B5-C8 | 21.55 | 33.80 | 47.90 | 0.766 | 0.779 | 0.775 |
| 345.16 | 16215 | A3-B6-C9 | 17.86 | 27.52 | 38.39 | 0.625 | 0.624 | 0.605 |
| 343.08 | 16590 | A1-B4-C7 | 13.84 | 21.10 | 30.01 | 0.478 | 0.472 | 0.472 |
| 341.17 | 16590 | A2-B5-C8 | 11.37 | 17.21 | 24.05 | 0.387 | 0.379 | 0.368 |
| 339.17 | 16590 | A3-B6-C9 | 9.16 | 13.38 | 18.88 | 0.307 | 0.291 | 0.287 |
| 337.19 | 23413 | A1-B4-C7 | 9.87 | 15.21 | 21.76 | 0.240 | 0.239 | 0.240 |
| 335.18 | 23413 | A2-B5-C8 | 8.02 | 12.29 | 17.08 | 0.192 | 0.190 | 0.184 |
| 333.18 | 23413 | A3-B6-C9 | 6.18 | 9.44 | 13.42 | 0.145 | 0.144 | 0.143 |
| 331.09 | 27031 | A1-B4-C7 | 5.73 | 8.55 | 12.07 | 0.119 | 0.115 | 0.114 |
| 329.18 | 27031 | A2-B5-C8 | 4.62 | 6.84 | 9.65 | 0.095 | 0.091 | 0.089 |
| 327.18 | 27031 | A3-B6-C9 | 3.58 | 5.29 | 7.72 | 0.072 | 0.069 | 0.071 |

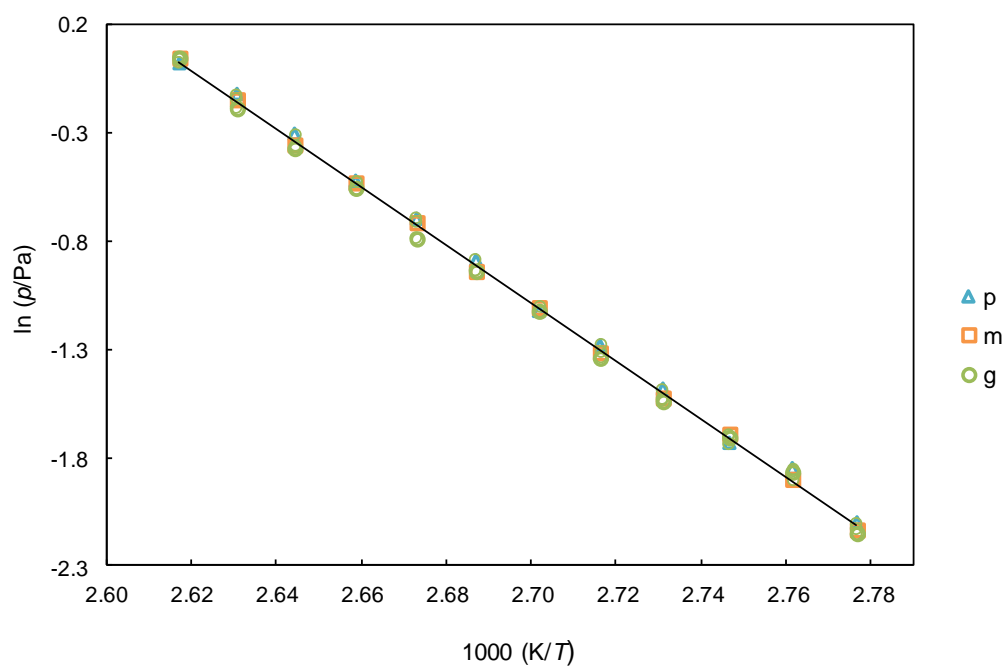


Figura 4.3. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o 2-fenilindole para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g).

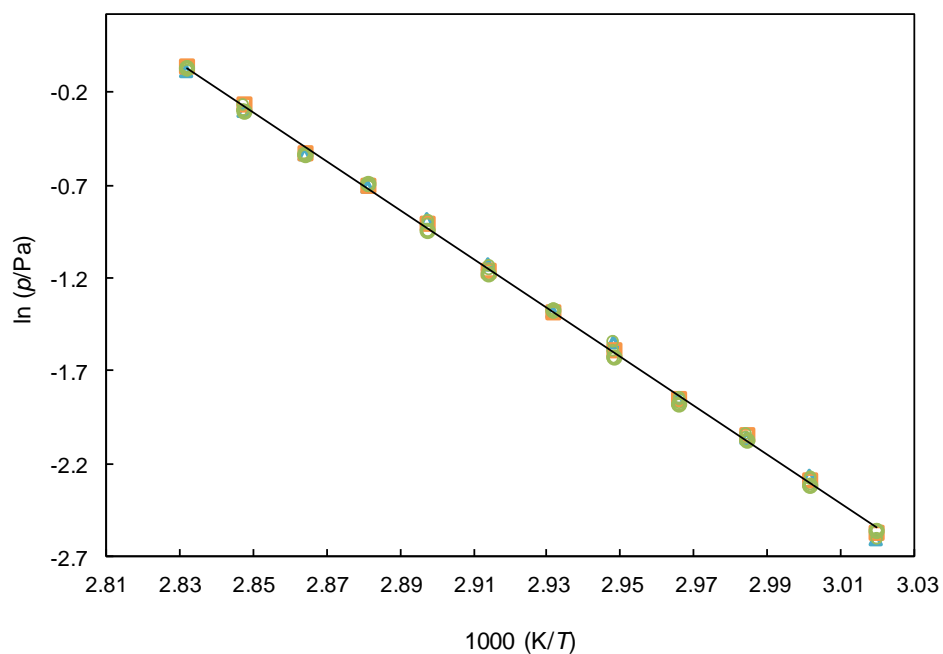


Figura 4.4. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o 1-metil-2-fenilindole para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g).

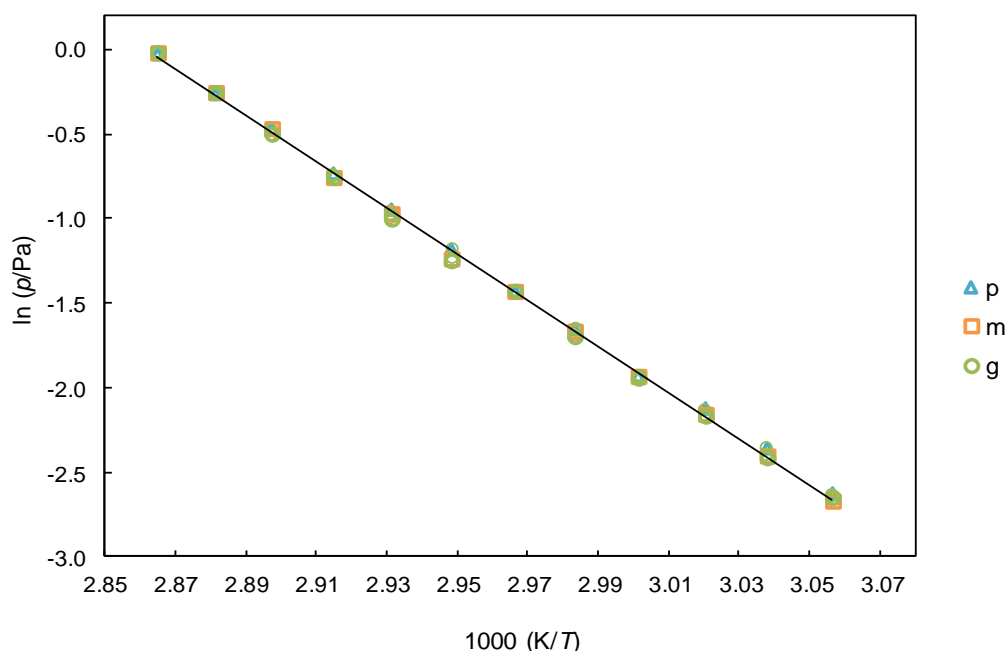


Figura 4.5. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o 1-etil-2-fenilindole para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g).

A partir do ajuste do conjunto de pontos $\left(\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)\right)$ por regressão linear, podem ser obtidos os parâmetros a e b da equação de Clausius-Clapeyron, registados na tabela 4.15., e a partir destes determinam-se os valores de pressão, $p(\langle T \rangle)$, e da entalpia de sublimação, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m(\langle T \rangle)$, à temperatura média, $\langle T \rangle$, assim como da entropia de sublimação à temperatura média e pressão para a temperatura média, $\Delta_{\text{cr}}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$.

Tabela 4.15. Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = a - b\left(\frac{K}{T}\right)$ para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole.

| Orifícios | a | b | $\frac{\langle T \rangle}{\text{K}}$ | $\frac{p(\langle T \rangle)}{\text{Pa}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m(\langle T \rangle)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|----------------------|------------------|-----------------|--------------------------------------|--|---|--|
| <u>2-Fenilindole</u> | | | | | | |
| Pequenos | 35.20 ± 0.37 | 13431 ± 138 | | | | |
| Médios | 35.44 ± 0.26 | 13527 ± 97 | | | | |
| Grandes | 34.93 ± 0.47 | 13345 ± 174 | | | | |
| Todos | 35.19 ± 0.24 | 13434 ± 91 | 371.13 | 0.360 | 111.7 ± 0.8 | 301.0 ± 2.2 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.15. (continuação)

| Orifícios | <i>a</i> | <i>b</i> | $\frac{\langle T \rangle}{\text{K}}$ | $\frac{p(\langle T \rangle)}{\text{Pa}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(\langle T \rangle)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|------------------------------|--------------|-------------|--------------------------------------|--|---|--|
| <u>1-Metil-2-fenilindole</u> | | | | | | |
| Pequenos | 37.08 ± 0.55 | 13118 ± 188 | | | | |
| Médios | 37.30 ± 0.31 | 13194 ± 106 | | | | |
| Grandes | 37.32 ± 0.31 | 13205 ± 107 | | | | |
| Todos | 37.23 ± 0.23 | 13172 ± 79 | 342.15 | 0.280 | 109.5 ± 0.7 | 320.0 ± 2.0 |
| <u>1-Etil-2-fenilindole</u> | | | | | | |
| Pequenos | 38.60 ± 0.27 | 13492 ± 91 | | | | |
| Médios | 39.32 ± 0.33 | 13738 ± 112 | | | | |
| Grandes | 39.17 ± 0.41 | 13691 ± 138 | | | | |
| Todos | 39.03 ± 0.21 | 13640 ± 72 | 338.14 | 0.270 | 113.4 ± 0.6 | 335.4 ± 1.8 |

- Capacidades caloríficas

Os valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -37.12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o 1-fenilindole, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -36.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o 1-metil-2-fenilindole e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -39.85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, para 1-etil-2-fenilindole, foram calculados recorrendo à equação proposta por Monte *et al.* [5] usando os respetivos valores $C_{p,m}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 205.80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 202.45 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $C_{p,m}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 221.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, obtidos pelo método HF/6-31G(d) [4].

Na tabela 4.16. estão registados os valores de pressões de vapor, das entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, para os compostos estudados.

Tabela 4.16. Valores das entalpias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ entropias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$, energias de Gibbs, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$, molares de sublimação padrão ($p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$) e das pressões de vapor, p , a $T = 298.15 \text{ K}$, para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole.

| Composto | $\frac{p(298.15 \text{ K})}{\text{Pa}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|-----------------------|---|--|---|--|
| 2-Fenilindole | 5.18×10^{-5} | 114.4 ± 0.8 | 204.9 ± 2.2 | 53.3 ± 1.0 |
| 1-Metil-2-fenilindole | 9.59×10^{-4} | 111.1 ± 0.7 | 218.7 ± 2.0 | 45.9 ± 0.9 |
| 1-Etil-2-fenilindole | 1.20×10^{-3} | 115.0 ± 0.6 | 233.8 ± 1.8 | 45.3 ± 0.8 |

4.1.2.5. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado condensado, das entalpias molares de sublimação padrão e das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole, estão registados na tabela 4.17.

Tabela 4.17. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso, e da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole.

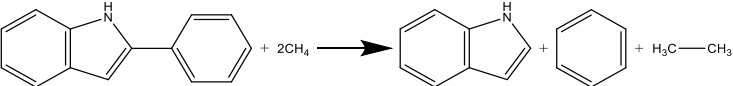
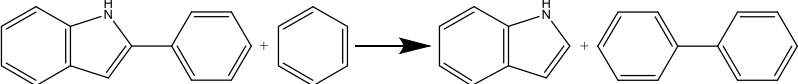
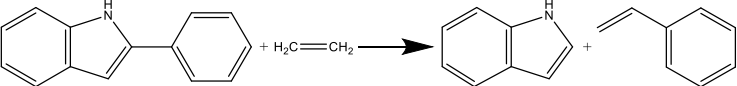
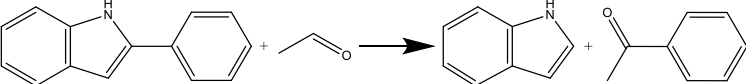
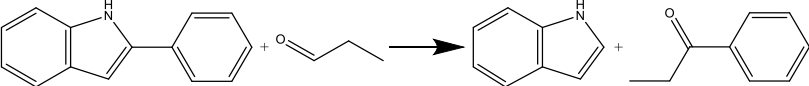
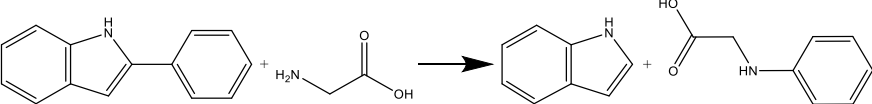
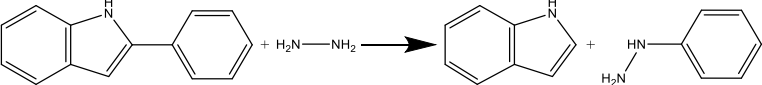
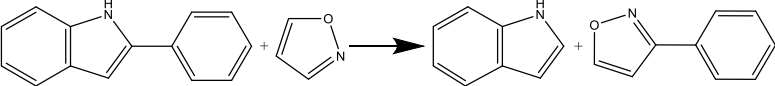
| Composto | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|-----------------------|---|--|--|
| 2-Fenilindole | 140.1 ± 3.5 | 114.4 ± 0.8 | 254.5 ± 3.6 |
| 1-Metil-2-fenilindole | 131.0 ± 3.1 | 111.1 ± 0.7 | 242.1 ± 3.2 |
| 1-Etil-2-fenilindole | 103.3 ± 3.1 | 115.0 ± 0.6 | 218.3 ± 3.2 |

4.1.2.6. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Nas tabelas 4.18. a 4.20. são apresentadas as reações de trabalho utilizadas na determinação computacional, recorrendo ao método G3(MP2), dos valores da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, respetivamente, do 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole. Em cada uma destas tabelas é apresentado o valor médio da entalpia de molar formação padrão calculada e o correspondente valor do desvio padrão da média.

Em anexo, na tabela A3., encontram-se os valores das entalpias calculadas pelo método G3(MP2) para estes compostos, para os átomos e moléculas auxiliares envolvidas nas reações de trabalho, bem como os respetivos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298.15 K.

Tabela 4.18. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2-fenilindole, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | 62.6 | 250.2 |
|  | (2) | 6.7 | 255.0 |
|  | (3) | 8.5 | 250.3 |
|  | (4) | -4.5 | 252.8 |
|  | (5) | -4.0 | 248.3 |
|  | (6) | 26.6 | 259.5 |
|  | (7) | 28.2 | 243.7 |
|  | (8) | 1.6 | 219.7 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.18. (continuação)

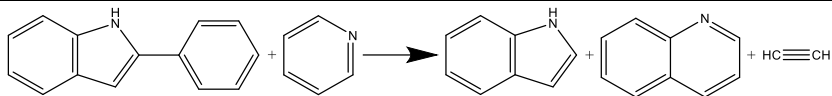
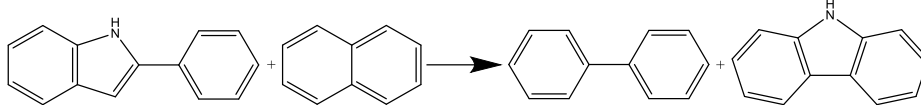
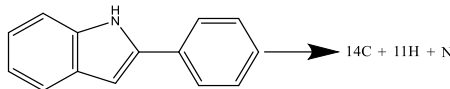
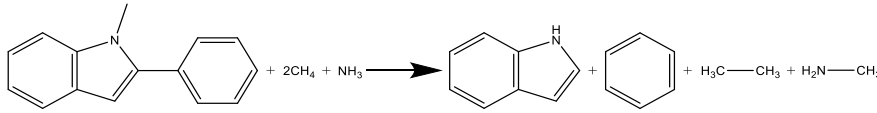
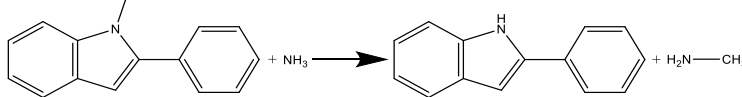
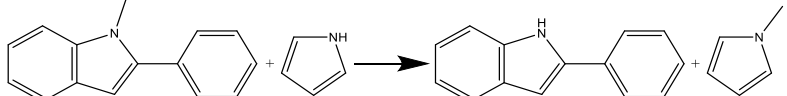
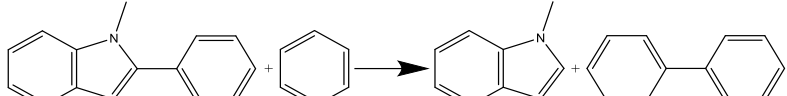
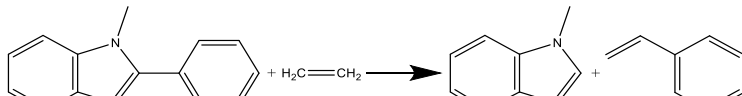
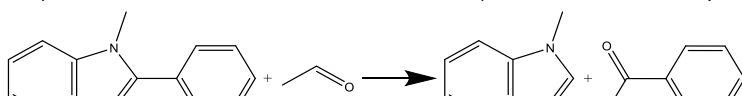
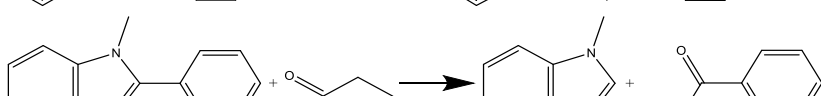
| Reação | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|------|---|---|
|  | (9) | 197.9 | 253.5 |
|  | (10) | -14.7 | 250.0 |
|  | (11) | 12660.4 | 243.8 |
| $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(\text{G3(MP2)})} = (250.7 \pm 2.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | |

Tabela 4.19. Reações de trabalho e respectivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 1-metil-2-fenilindole, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | 92.7 | 242.5 |
|  | (2) | 30.1 | 246.9 |
|  | (3) | -0.8 | 250.1 |
|  | (4) | 2.3 | 250.9 |
|  | (5) | 4.0 | 246.2 |
|  | (6) | -9.0 | 248.8 |
|  | (7) | -8.4 | 244.2 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.19. (continuação)

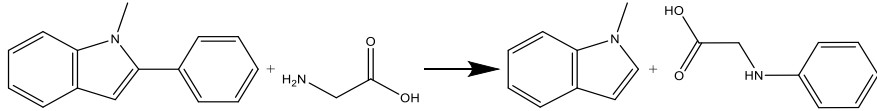
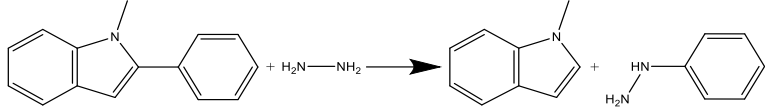
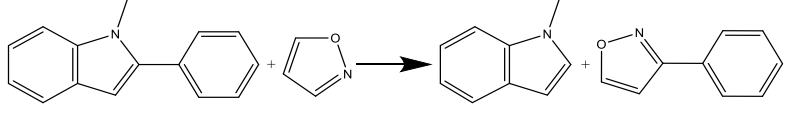
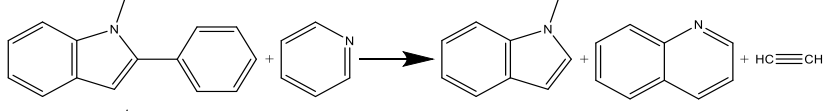
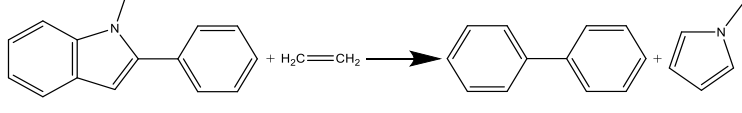
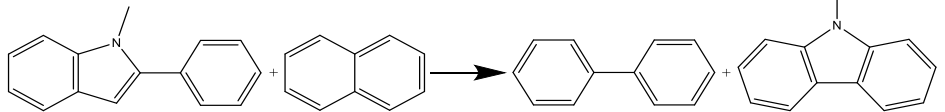
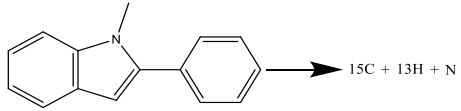
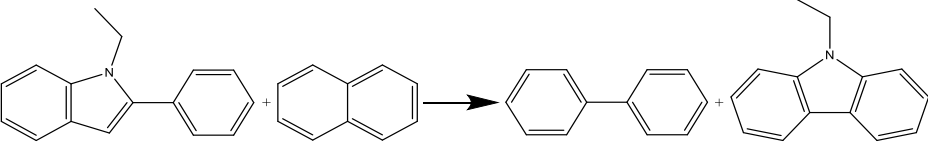
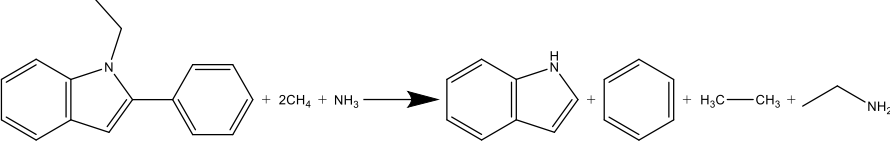
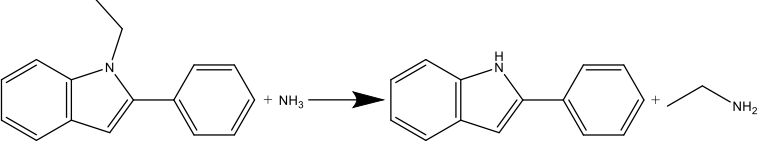
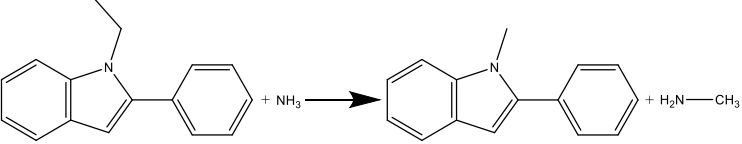
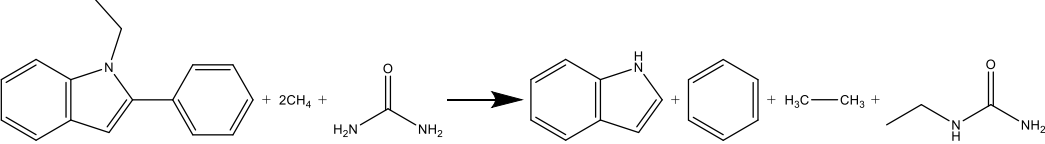
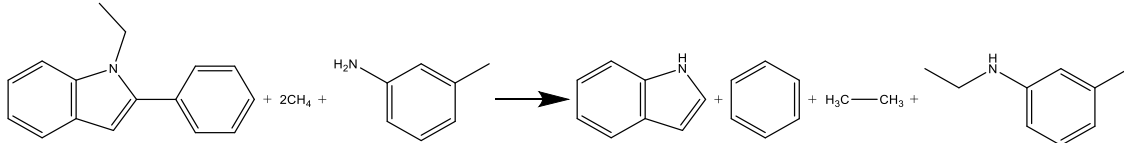
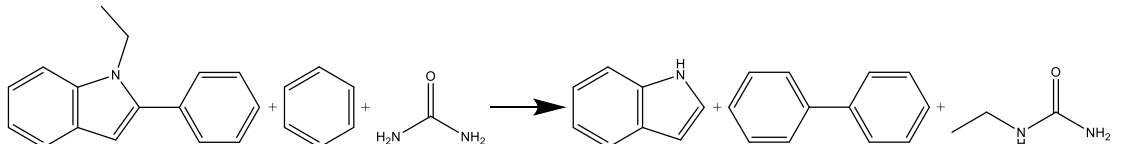
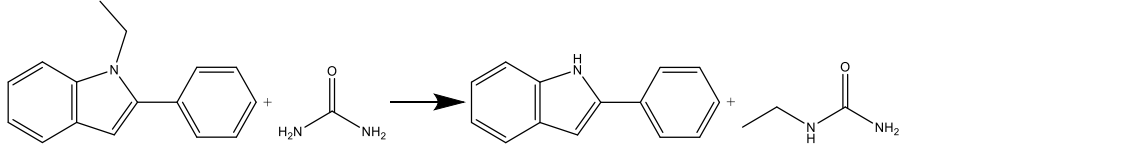
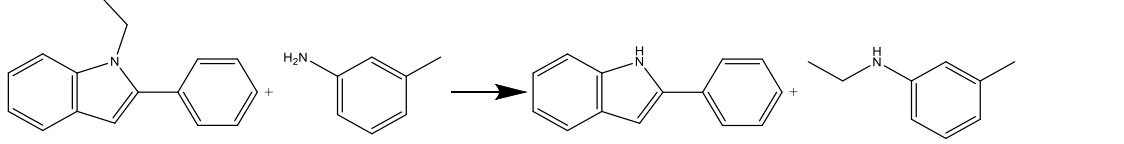
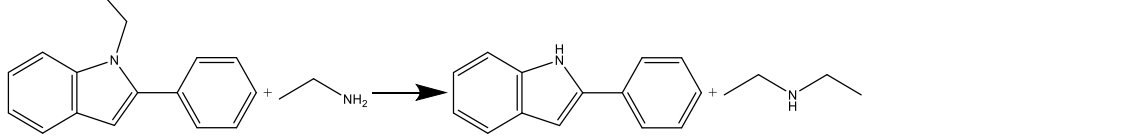
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|------|---|---|
|  | (8) | 22.2 | 255.4 |
|  | (9) | 23.7 | 239.7 |
|  | (10) | -2.9 | 215.7 |
|  | (11) | 193.4 | 249.5 |
|  | (12) | -14.1 | 245.1 |
|  | (13) | -20.2 | 249.6 |
|  | (14) | 13818.1 | 238.7 |
| $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (246.7 \pm 1.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | |

Tabela 4.20. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 1-etil-2-fenilindole, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | -22.2 | 222.2 |
|  | (2) | 94.3 | 217.0 |
|  | (3) | 31.7 | 221.3 |
|  | (4) | 20.8 | 212.1 |
|  | (5) | 78.9 | 211.9 |

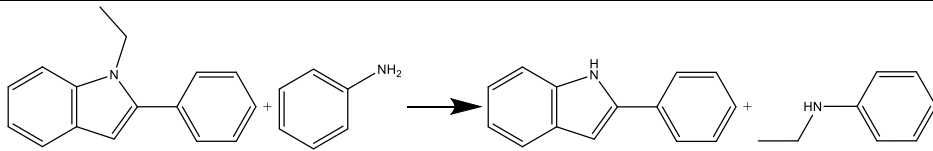
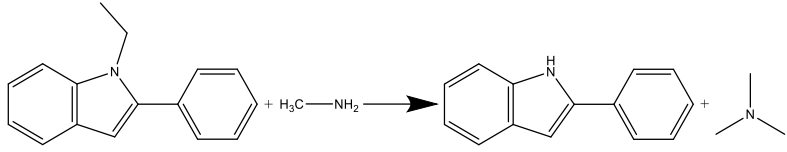
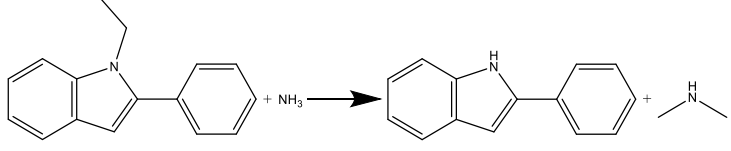
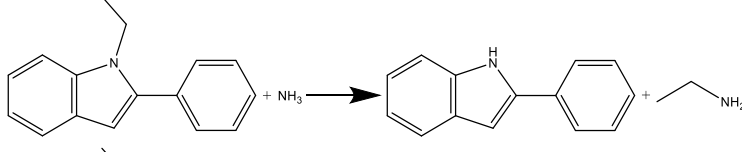
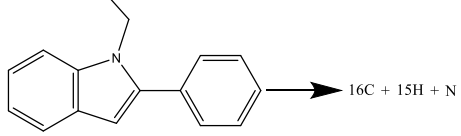
(continua na página seguinte)

Tabela 4.20. (continuação)

| Reação | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|--|------|---|---|
|  | (6) | 75.1 | 207.1 |
|  | (7) | 23.0 | 216.7 |
|  | (8) | 16.3 | 216.2 |
|  | (9) | 12.5 | 211.4 |
|  | (10) | 11.1 | 201.3 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.20. (continuação)

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|------|--|---|
|  | (11) | 12.7 | 210.9 |
|  | (12) | 31.0 | 223.3 |
|  | (13) | 65.2 | 216.3 |
|  | (14) | 31.7 | 211.1 |
|  | (15) | 15000.7 | 208.9 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 10. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (214.7 \pm 1.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

4.1.3. Ácidos indole carboxílicos

Foram estudados experimentalmente os compostos ácido indole-2-carboxílico, ácido indole-3-carboxílico e ácido 1-metilindole-3-carboxílico. Os restantes compostos (ácido 1-metilindole-2-carboxílico, ácido 3-metilindole-2-carboxílico, ácido 2-metilindole-3-carboxílico) foram apenas estudados computacionalmente.

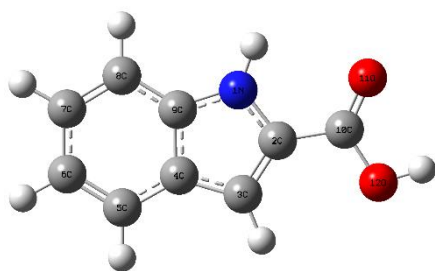
Para a determinação das entalpias molares de combustão padrão do ácido indole-2-carboxílico, do ácido indole-3-carboxílico e do ácido 1-metilindole-3-carboxílico, na fase condensada, foi usada calorimetria de combustão em bomba estática, e para a determinação das entalpias molares de sublimação padrão foi usada a microcalorimetria Calvet, no caso do ácido indole-3-carboxílico, e o método de efusão de Knudsen, para o ácido 1-metilindole-3-carboxílico. Não foi possível determinar a temperatura e entalpia de fusão para o composto estudado pelo método de efusão de Knudsen pois decompunha-se durante a fusão.

No que diz respeito à entalpia molar de sublimação padrão do ácido indole-2-carboxílico, esta já tinha sido determinada por outro investigador ^[9].

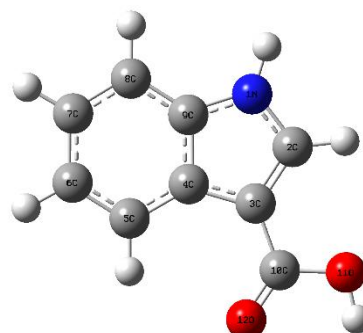
A partir de estudos computacionais, G3(MP2), foram estimadas as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, dos seguintes compostos: ácido indole-2-carboxílico, ácido 1-metilindole-2-carboxílico, ácido 3-metilindole-2-carboxílico, ácido indole-3-carboxílico, ácido 1-metilindole-3-carboxílico e ácido 2-metilindole-3-carboxílico.

4.1.3.1. Conformações mais estáveis

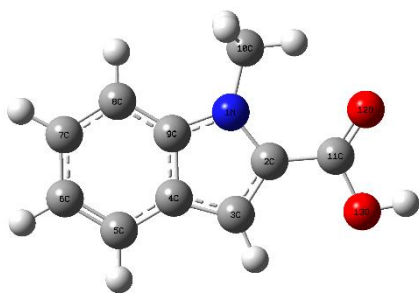
Na figura 4.6. estão representadas as geometrias do ácido indole-2-carboxílico, ácido 1-metilindole-2-carboxílico, ácido 3-metilindole-2-carboxílico, ácido indole-3-carboxílico, ácido 1-metilindole-3-carboxílico e ácido 2-metilindole-3-carboxílico, otimizadas pelo método MP2(FU)/6-31G(d).



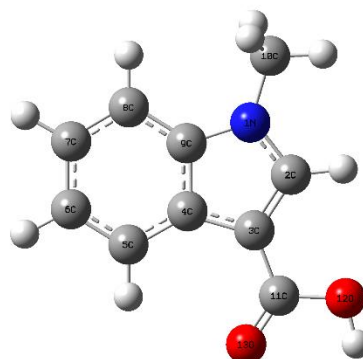
Ácido indole-2-carboxílico



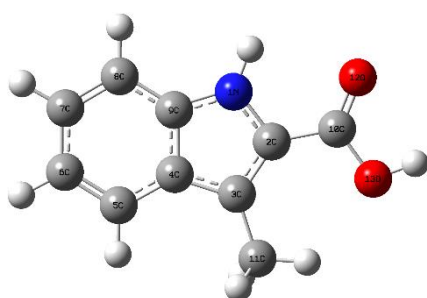
Ácido indole-3-carboxílico



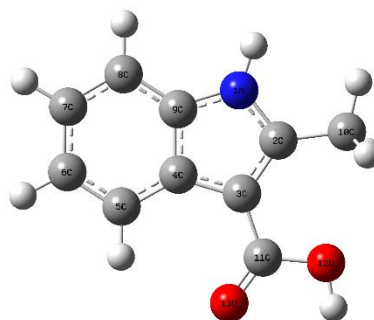
Ácido 1-metilindole-2-carboxílico



Ácido 1-metilindole-3-carboxílico



Ácido 3-metilindole-2-carboxílico



Ácido 2-metilindole-3-carboxílico

Figura 4.6. Geometrias otimizadas do ácido indole-2-carboxílico (*syn*), ácido indole-3-carboxílico (*anti*), ácido 1-metilindole-2-carboxílico (*syn*), ácido 1-metilindole-3-carboxílico (*anti*), ácido 3-metilindole-2-carboxílico (*syn*) e ácido 2-metilindole-3-carboxílico (*anti*).

4.1.3.2. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado

Nas tabelas 4.21. a 4.23. são apresentados os resultados dos diversos ensaios de combustão, do ácido indole-2-carboxílico, ácido indole-3-carboxílico e ácido 1-metilindole-3-carboxílico, o valor médio da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), à temperatura de 298.15 K, assim como valor médio da percentagem das recolhas de dióxido de carbono.

Tabela 4.21. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do ácido indole-2-carboxílico, a $T = 298.15$ K.

| Experiência | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $m(\text{CO}_2, \text{total}) / \text{g}$ | 1.70810 | 1.78846 | 1.76563 | 1.80724 | 1.82479 | 1.81504 | 1.81279 |
| $m(\text{composto}) / \text{g}$ | 0.69350 | 0.72613 | 0.71651 | 0.73393 | 0.74083 | 0.73686 | 0.73573 |
| $m(\text{algodão}) / \text{g}$ | 0.00226 | 0.00237 | 0.00287 | 0.00213 | 0.00249 | 0.00249 | 0.00281 |
| $\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$ | 1.16784 | 1.22281 | 1.20747 | 1.23615 | 1.24914 | 1.24180 | 1.24080 |
| $\kappa / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ | 14.13 | 14.21 | 14.19 | 14.23 | 14.23 | 14.22 | 14.22 |
| $\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$ | −4.2 | −4.0 | −4.7 | −6.3 | −5.7 | −5.5 | −7.8 |
| $-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$ | 18156.71 | 19012.48 | 18770.38 | 19207.96 | 19412.96 | 19299.98 | 19272.46 |
| $\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$ | 36.70 | 38.49 | 46.61 | 34.59 | 40.44 | 40.44 | 45.63 |
| $\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$ | 32.76 | 31.59 | 31.77 | 31.35 | 33.81 | 32.91 | 32.79 |
| $\Delta U(\text{ignição}) / \text{J}$ | 0.58 | 0.59 | 0.62 | 0.66 | 0.65 | 0.58 | 0.62 |
| $\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$ | 14.44 | 15.21 | 14.94 | 15.36 | 15.56 | 15.46 | 15.44 |
| $-\Delta_c u^0 / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ | 26060.29 | 26065.84 | 26066.71 | 26060.61 | 26083.11 | 26071.67 | 26067.44 |
| $-(\Delta_c u^0) = 26068.0 \pm 2.9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ | | | | | | | |
| $\langle \% \text{CO}_2 \rangle = 100.06 \pm 0.02$ | | | | | | | |

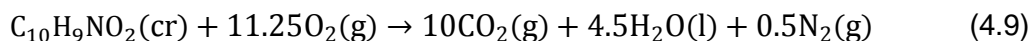
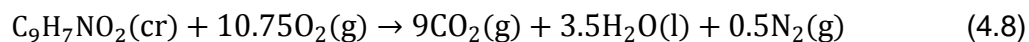
Tabela 4.22. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do ácido indole-3-carboxílico, a $T = 298.15$ K.

[illegible]

Tabela 4.23. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1 \text{ MPa}$) do ácido 1-metilindole-3-carboxílico, a $T = 298.15 \text{ K}$.

[illegible]

- As equações que traduzem as reações de combustão dos compostos ácido indole-2-carboxílico ($C_9H_7NO_2$), ácido indole-3-carboxílico ($C_9H_7NO_2$) e ácido 1-metilindole-3-carboxílico ($C_{10}H_9NO_2$), são expressas em (4.8) e (4.9).



- Auxiliar de combustão

No caso do ácido indole-3-carboxílico foi usado o *n*-hexadecano como auxiliar de combustão com o seguinte valor de energia mássica de combustão padrão: $\Delta_c u^0 = -(47136.7 \pm 2.3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ [10].

Na tabela 4.24. estão registados os valores da energia molar de combustão padrão, bem como as entalpias molares de combustão e de formação padrão, no estado condensado, dos compostos estudados experimentalmente.

Tabela 4.24. Energia molar de combustão padrão ($p^0 = 0.1 \text{ MPa}$), $\Delta_c U_m^0(cr)$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(cr)$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(cr)$, no estado condensado, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o ácido indole-2-carboxílico, ácido indole-3-carboxílico e ácido 1-metilindole-3-carboxílico.

| Composto | $\frac{\Delta_c U_m^0(cr)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_c H_m^0(cr)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(cr)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|--|--|--|
| Ácido indole-2-carboxílico (cr) | -4201.1 ± 1.3 | -4201.7 ± 1.3 | -340.9 ± 1.8 |
| Ácido indole-3-carboxílico (cr) | -4192.8 ± 1.9 | -4195.9 ± 1.9 | -346.1 ± 2.2 |
| Ácido 1-metilindole-3-carboxílico (cr) | -4859.9 ± 1.5 | -4861.8 ± 1.5 | -359.5 ± 2.0 |

4.1.3.3. Determinação da entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

Como se referiu anteriormente, o estudo da sublimação do ácido indole-3-carboxílico foi efetuado recorrendo à microcalorimetria Calvet e o ácido 1-metilindole-3-carboxílico foi estudado pelo método de efusão de Knudsen.

- Constante de calibração

As experiências de calibração do ácido indole-3-carboxaldeído foram efetuadas à temperatura de 482.7 K, tendo a constante de calibração do calorímetro o valor $k = (1.0570 \pm 0.0111)$, determinado usando antraceno como calibrante (valores disponíveis na tabela A1.6. em anexo).

Na tabela 4.25. são apresentados os resultados experimentais obtidos no estudo da sublimação do ácido indole-3-carboxílico, recorrendo à microcalorimetria Calvet, e o respetivo valor médio da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K.

Tabela 4.25. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$, do ácido indole-3-carboxílico, a $T = 298.15$ K.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{298.15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----------------------|----------------------|---|--|--|
| 1 | 4.447 | 482.7 | 161.98 | 38.38 | 123.59 |
| 2 | 3.386 | 482.6 | 163.37 | 38.36 | 125.02 |
| 3 | 4.756 | 482.6 | 163.61 | 38.35 | 125.26 |
| 4 | 5.645 | 482.7 | 161.75 | 38.38 | 123.36 |
| 5 | 5.526 | 482.8 | 159.96 | 38.41 | 121.55 |
| 6 | 3.789 | 483.6 | 163.09 | 38.62 | 124.48 |
| $\langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) \rangle = (123.9 \pm 2.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | | |

- Expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso

As expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso, utilizadas no cálculo do termo de correção $\Delta_{298.15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}$, para o antraceno (4.10) e para o ácido indole-3-carboxílico (4.11), foram calculadas a partir dos valores das capacidades caloríficas no estado gasoso, (tabela A2., em anexo), determinados pelo método HF/6-31G(d) [4].

antraceno

$$\frac{C_{p,m}^{\circ}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = -2.340 \times 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 1.550 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 8.210 \times 10^{-1} (T/\text{K}) - 3.849 \times 10^1 \quad (4.10)$$

ácido indole-3-carboxílico

$$\frac{C_{p,m}^0}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = -1.772 \times 10^{-7} (T/\text{K})^3 - 1.546 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 6.469 \times 10^{-1} (T/\text{K}) - 9.417 \quad (4.11)$$

Os resultados experimentais obtidos para ácido 1-metilindole-3-carboxílico, usando as nove células de diferentes orifícios de efusão, estão registados na tabela 4.26. A representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ encontra-se na figura 4.7.

Tabela 4.26. Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen para o ácido 1-metilindole-3-carboxílico.

| $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{t}{\text{s}}$ | Orifícios | $\frac{m}{\text{mg}}$ | | | $\frac{p}{\text{Pa}}$ | | |
|----------------------|----------------------|-------------|-----------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
| | | | m_A | m_B | m_C | p_A | p_B | p_C |
| 403.16 | 10215 | A'1-B'4-C'7 | 19.69 | 24.08 | 29.96 | 1.062 | 1.051 | 1.041 |
| 401.15 | 10215 | A'2-B'5-C'8 | 16.16 | 20.12 | 25.18 | 0.869 | 0.876 | 0.873 |
| 399.16 | 10215 | A'3-B'6-C'9 | 13.41 | 17.12 | 21.12 | 0.719 | 0.743 | 0.730 |
| 397.15 | 16213 | A'1-B'4-C'7 | 17.66 | — | 27.07 | 0.595 | — | 0.588 |
| 395.15 | 16213 | A'2-B'5-C'8 | 14.79 | 18.16 | 22.41 | 0.497 | 0.494 | 0.486 |
| 393.15 | 16213 | A'3-B'6-C'9 | 12.26 | 15.18 | 18.72 | 0.411 | 0.412 | 0.405 |
| 391.15 | 23414 | A'1-B'4-C'7 | 14.69 | 18.53 | 22.31 | 0.341 | 0.347 | 0.333 |
| 389.15 | 23414 | A'2-B'5-C'8 | — | 14.85 | 18.59 | — | 0.278 | 0.277 |
| 389.15 | 25223 | A'2-B'5-C'8 | 12.81 | — | — | 0.275 | — | — |
| 387.15 | 23414 | A'3-B'6-C'9 | 10.13 | 12.49 | 15.48 | 0.234 | 0.233 | 0.230 |
| 385.13 | 28817 | A'1-B'4-C'7 | 10.16 | 12.44 | 15.32 | 0.190 | 0.188 | 0.184 |
| 383.15 | 28817 | A'2-B'5-C'8 | — | — | 12.72 | — | — | 0.153 |
| 383.17 | 25223 | A'2-B'5-C'8 | — | 8.95 | — | — | 0.154 | — |
| 381.17 | 28817 | A'3-B'6-C'9 | — | 8.91 | 10.71 | — | 0.134 | 0.128 |
| 381.16 | 25223 | A'3-B'6-C'9 | 6.00 | — | — | 0.127 | — | — |

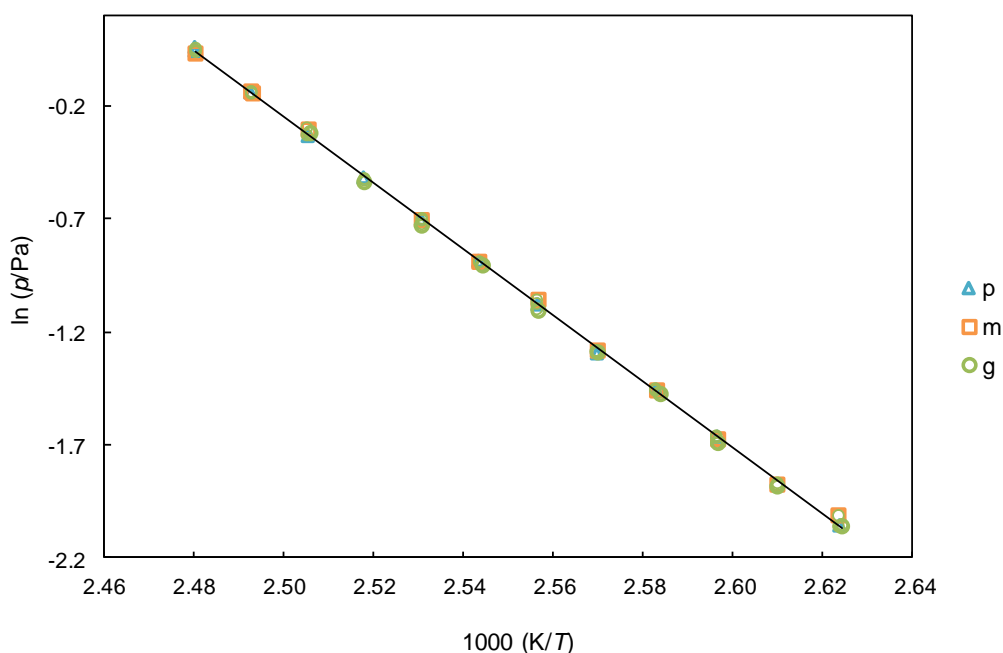


Figura 4.7. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o ácido 1-metilindole-3-carboxílico para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g).

A partir do ajuste do conjunto de pontos $\left(\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)\right)$ por regressão linear, podem ser obtidos os parâmetros a e b da equação de Clausius-Clapeyron, registados na tabela 4.27., e a partir destes determinam-se os valores de pressão, $p(\langle T \rangle)$, e da entalpia de sublimação, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(\langle T \rangle)$, à temperatura média, $\langle T \rangle$, assim como da entropia de sublimação à temperatura média e pressão para a temperatura média, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$.

Tabela 4.27. Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = a - b\left(\frac{K}{T}\right)$ para o ácido 1-metilindole-3-carboxílico.

| Orifícios | a | b | $\frac{\langle T \rangle}{\text{K}}$ | $\frac{p(\langle T \rangle)}{\text{Pa}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(\langle T \rangle)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|-----------|------------------|-----------------|--------------------------------------|--|---|--|
| Pequenos | 36.55 ± 0.19 | 14717 ± 75 | | | | |
| Médios | 36.41 ± 0.34 | 14662 ± 132 | | | | |
| Grandes | 36.57 ± 0.27 | 14729 ± 108 | | | | |
| Todos | 36.50 ± 0.16 | 14699 ± 64 | 392.15 | 0.370 | 122.2 ± 0.5 | 311.6 ± 1.3 |

- Capacidades caloríficas

O valor de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -29.89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ácido 1-metilindole-3-carboxílico, foi calculado recorrendo à equação proposta por Monte *et al.* usando o respetivo valor $C_{p,m}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 164.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, obtido computacionalmente pelo método HF/6-31G(d) [4].

Na tabela 4.28. estão registados os valores de pressão de vapor, da entalpia, entropia e energia de Gibbs molar de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o ácido 1-metilindole-3-carboxílico.

Tabela 4.28. Valores da entalpia, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$, entropia, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$, energia de Gibbs, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$, molar de sublimação padrão ($p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$), e pressão de vapor, p , a $T = 298.15 \text{ K}$, para o ácido 1-metilindole-3-carboxílico.

| Composto | $\frac{p(298.15 \text{ K})}{\text{Pa}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|-----------------------------------|---|--|---|--|
| Ácido 1-metilindole-3-carboxílico | 1.00×10^{-7} | 125.4 ± 0.5 | 216.9 ± 1.3 | 60.7 ± 0.6 |

4.1.3.4. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado condensado, das entalpias molares de sublimação padrão e das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15 \text{ K}$, para os compostos estudados experimentalmente, estão registados na tabela 4.29.

Tabela 4.29. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso, e da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o ácido indole-2-carboxílico, ácido indole-3-carboxílico e ácido 1-metilindole-3-carboxílico.

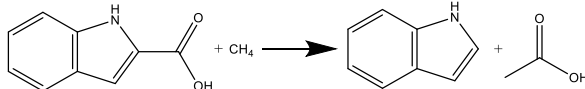
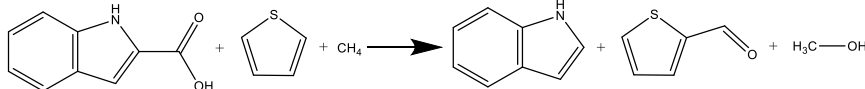
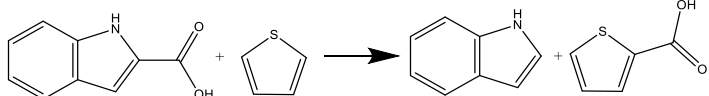
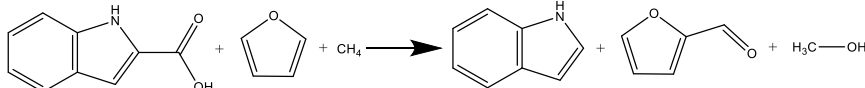
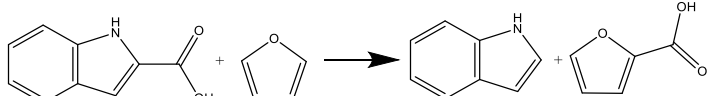
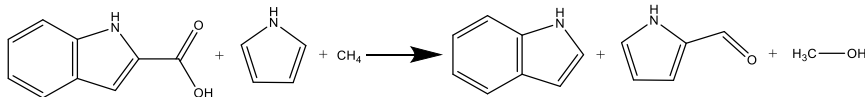
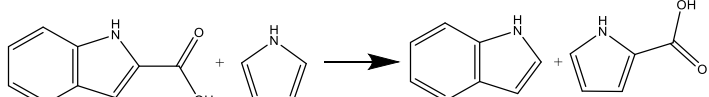
| Composto | $\frac{\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|-----------------------------------|---|--|--|
| Ácido indole-2-carboxílico | -340.9 ± 1.8 | $120.3 \pm 1.0^{[9]}$ | -220.6 ± 2.0 |
| Ácido indole-3-carboxílico | -346.1 ± 2.2 | 123.9 ± 2.7 | -222.2 ± 3.5 |
| Ácido 1-metilindole-3-carboxílico | -359.5 ± 2.0 | 125.4 ± 0.5 | -234.1 ± 2.1 |

4.1.3.5. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Nas tabelas 4.30. a 4.35. são apresentadas as reações de trabalho utilizadas na determinação computacional, recorrendo ao método G3(MP2), dos valores da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, respetivamente, do ácido indole-2-carboxílico, do ácido 1-metilindole-2-carboxílico, do ácido 3-metilindole-2-carboxílico, do ácido indole-3-carboxílico, do ácido 1-metilindole-3-carboxílico e do ácido 2-metilindole-3-carboxílico. Em cada uma destas tabelas é apresentado o valor médio da entalpia de molar formação padrão calculada e o correspondente valor do desvio padrão da média.

Em anexo, na tabela A3., encontram-se os valores das entalpias calculadas pelo método G3(MP2) para estes compostos, para os átomos e moléculas auxiliares envolvidas nas reações de trabalho, bem como os respetivos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298.15 K.

Tabela 4.30. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o ácido indole-2-carboxílico, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | 55.4 | -249.1 |
|  | (2) | 144.7 | -229.2 |
|  | (3) | 10.2 | -220.1 |
|  | (4) | 141.1 | -219.7 |
|  | (5) | 15.0 | -226.2 |
|  | (6) | 138.0 | -240.0 |
|  | (7) | -5.8 | -224.5 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.30. (continuação)

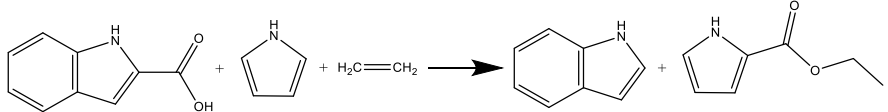
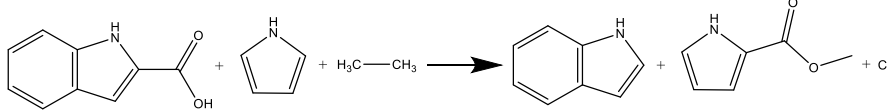
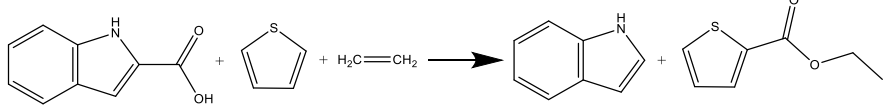
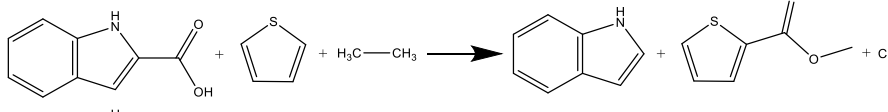
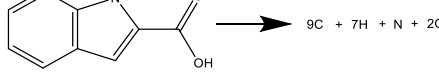
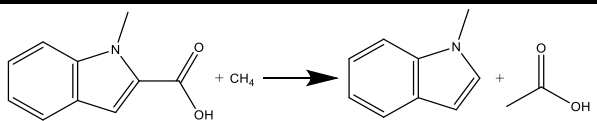
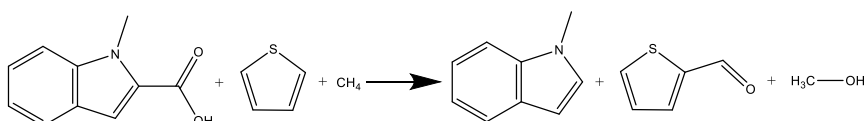
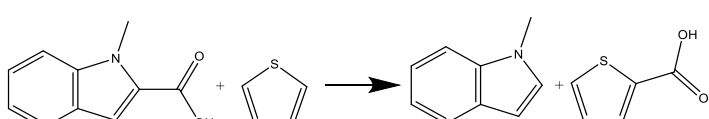
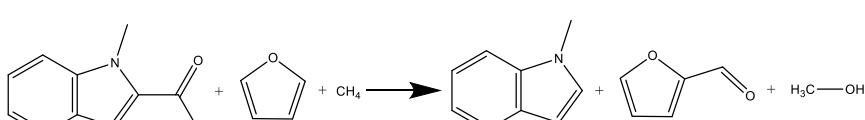
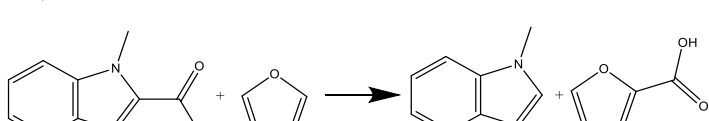
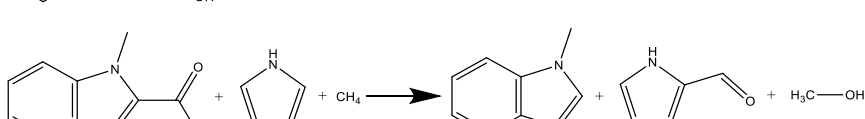
| Reação | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|------|---|---|
|  | (8) | -70.8 | -224.9 |
|  | (9) | 22.3 | -222.2 |
|  | (10) | -55.1 | -218.7 |
|  | (11) | 38.4 | -223.5 |
|  | (12) | 9172.6 | -225.5 |
| *Valor médio calculado excluindo as reações 1,2 e 6. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = -(222.8 \pm 0.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.31. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o ácido 1-metilindole-2-carboxílico, a $T = 298.15 \text{ K}$.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|--|--|
|  | (1) | 47.0 | -249.2 |
|  | (2) | 136.3 | -229.3 |
|  | (3) | 1.9 | -220.3 |
|  | (4) | 132.7 | -219.8 |
|  | (5) | 6.7 | -226.4 |
|  | (6) | 129.6 | -240.1 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.31. (continuação)

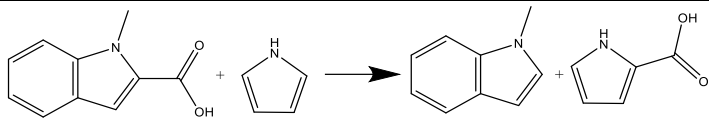
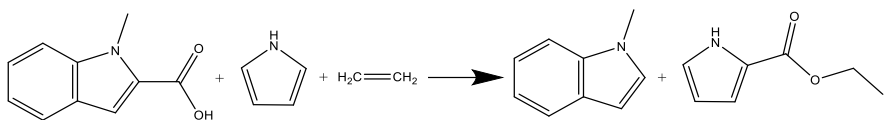
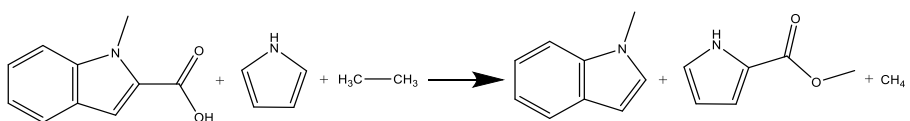
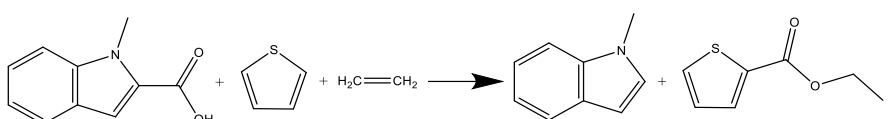
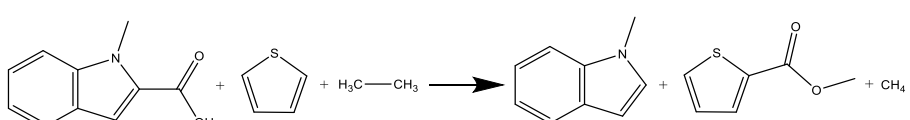
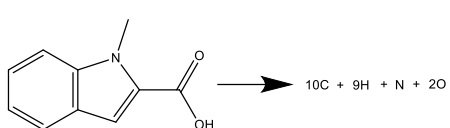
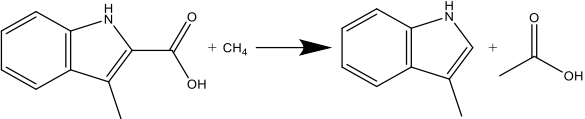
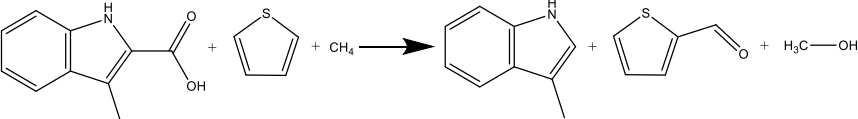
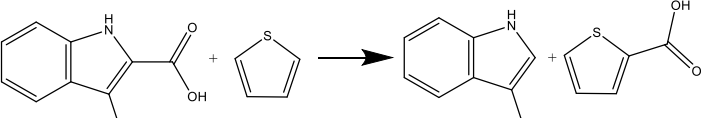
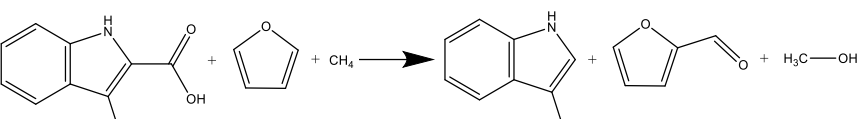
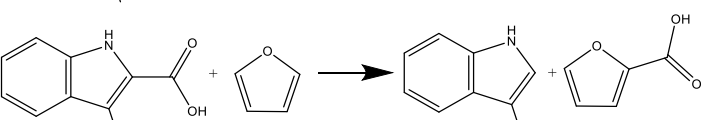
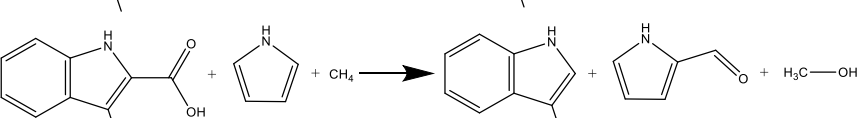
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|------|---|---|
|  | (7) | -14.1 | -224.7 |
|  | (8) | -79.2 | -225.1 |
|  | (9) | 13.9 | -222.3 |
|  | (10) | -63.5 | -218.8 |
|  | (11) | 30.0 | -223.6 |
|  | (12) | 10326.5 | -226.6 |
| *Valor médio calculado excluindo as reações 1,2 e 6. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = -(223.1 \pm 1.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.32. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o ácido 3-metilindole-2-carboxílico, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | 56.0 | -276.2 |
|  | (2) | 145.4 | -256.4 |
|  | (3) | 10.9 | -247.3 |
|  | (4) | 141.8 | -246.9 |
|  | (5) | 15.7 | -253.4 |
|  | (6) | 138.7 | -267.2 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.32. (continuação)

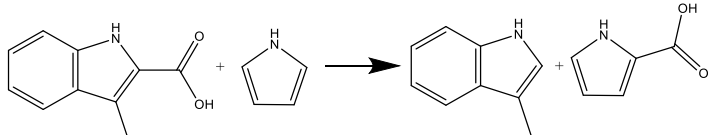
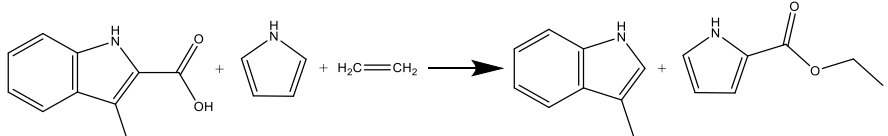
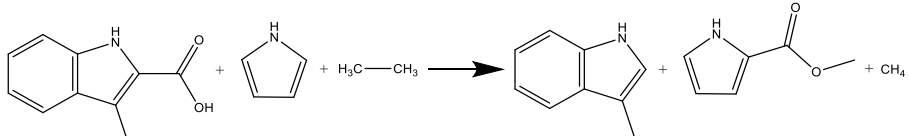
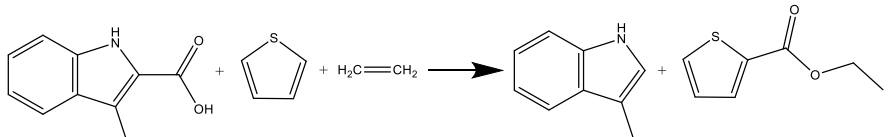
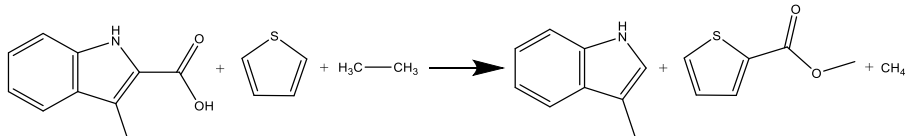
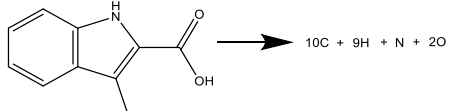
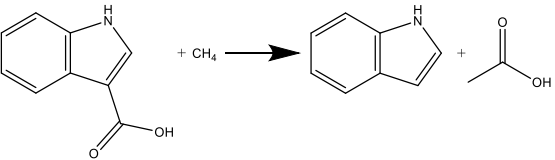
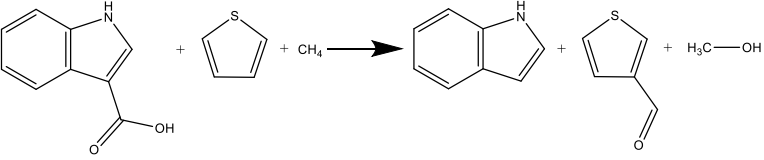
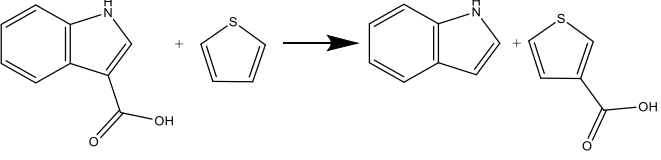
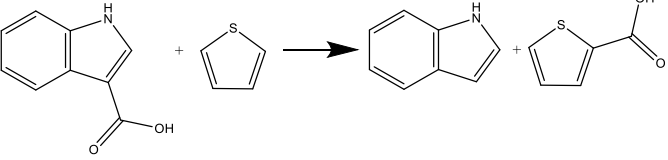
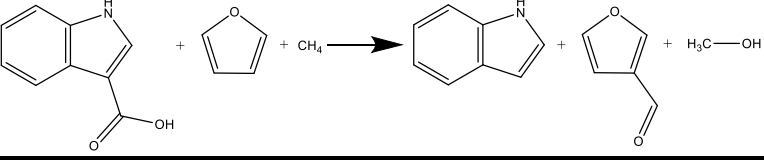
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|------|---|---|
|  | (7) | -5.1 | -251.7 |
|  | (8) | -70.1 | -252.1 |
|  | (9) | 23.0 | -249.4 |
|  | (10) | -54.4 | -245.9 |
|  | (11) | 39.1 | -250.7 |
|  | (12) | 10359.2 | -259.3 |
| *Valor médio calculado excluindo as reações 1,2,6 e 12. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = -(249.7 \pm 1.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.33. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o ácido indole-3-carboxílico, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | 56.5 | -250.2 |
|  | (2) | 146.6 | -231.4 |
|  | (3) | 11.4 | -223.9 |
|  | (4) | 11.4 | -221.3 |
|  | (5) | 149.5 | -229.0 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.33. (continuação)

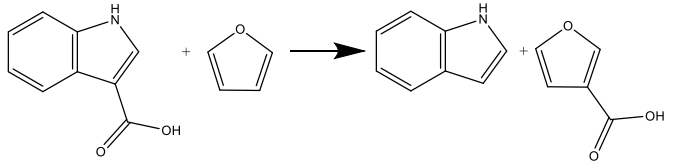
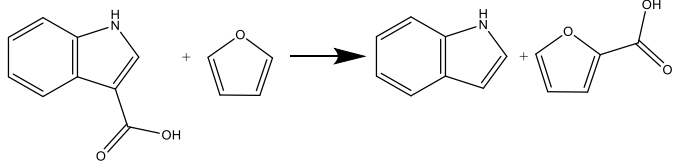
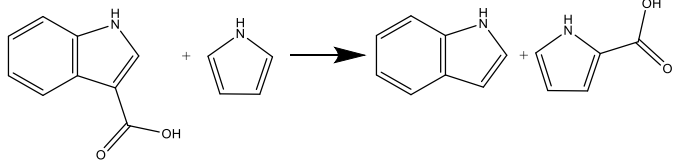
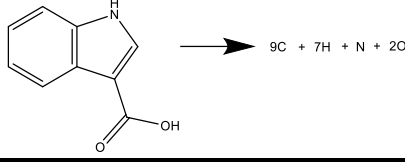
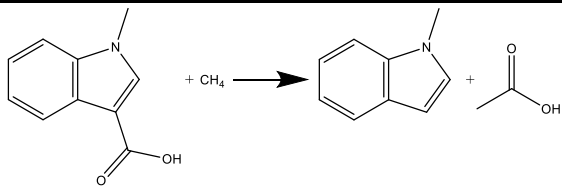
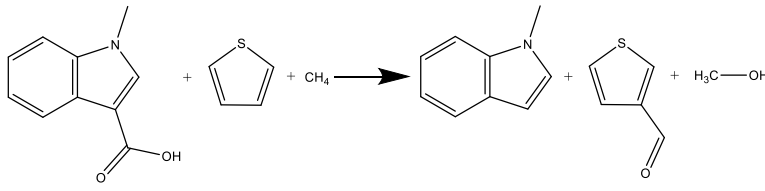
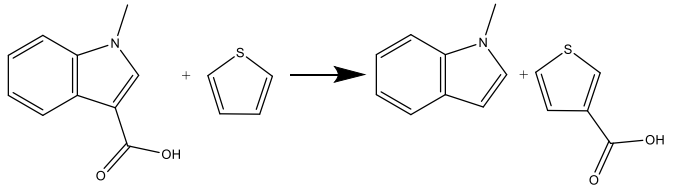
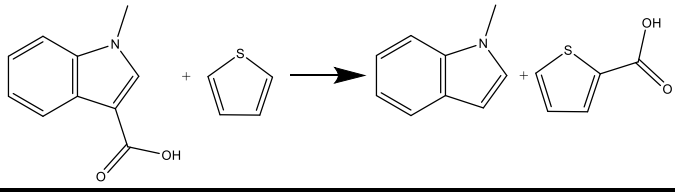
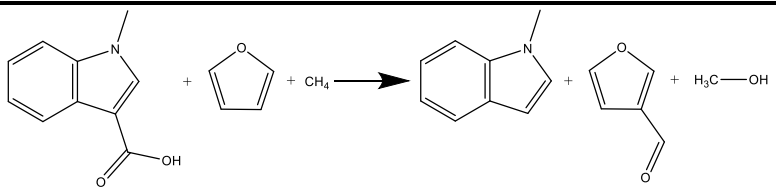
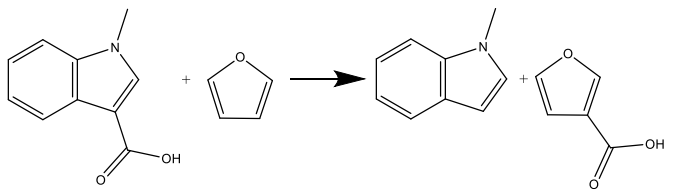
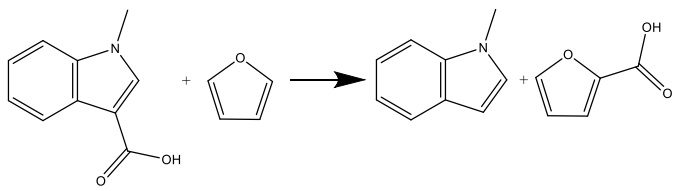
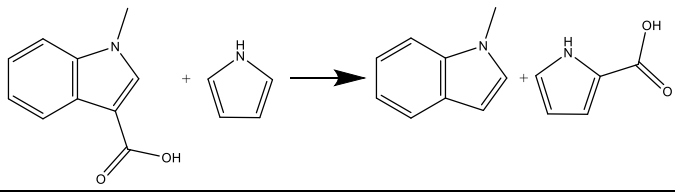
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (6) | 12.5 | -229.2 |
|  | (7) | 16.2 | -227.4 |
|  | (8) | -4.6 | -225.7 |
|  | (9) | 9173.8 | -226.6 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 1. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = -(226.8 \pm 1.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.34. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o ácido 1-metilindole-3-carboxílico, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | 59.2 | -261.4 |
|  | (2) | 149.3 | -242.6 |
|  | (3) | 14.1 | -235.1 |
|  | (4) | 14.1 | -232.5 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.34. (continuação)

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (5) | 152.1 | -240.1 |
|  | (6) | 15.1 | -240.3 |
|  | (7) | 18.9 | -238.6 |
|  | (8) | -1.9 | -236.9 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.34. (continuação)

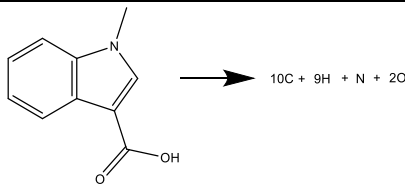
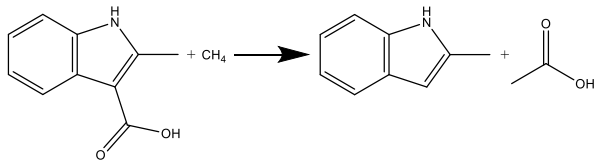
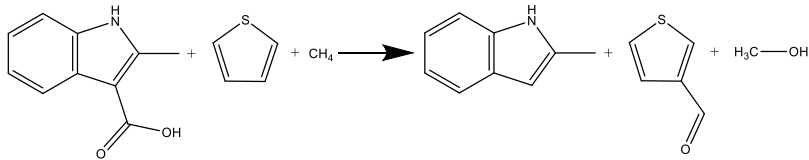
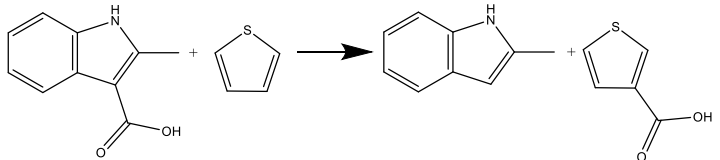
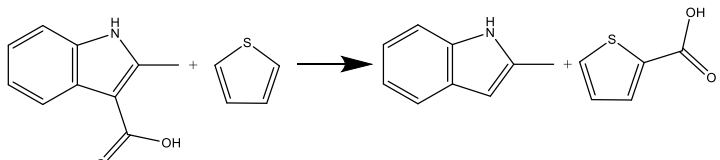
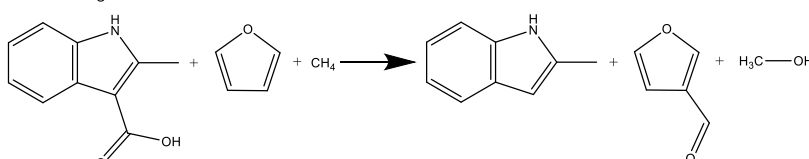
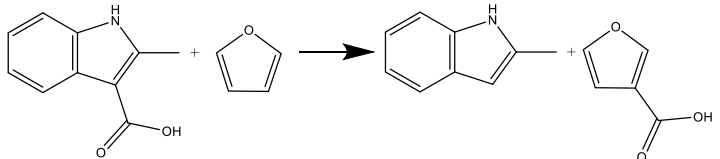
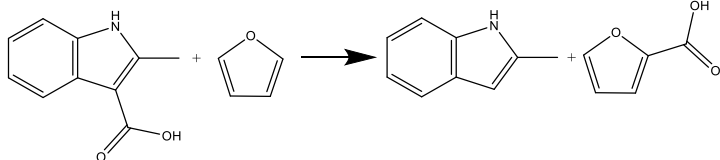
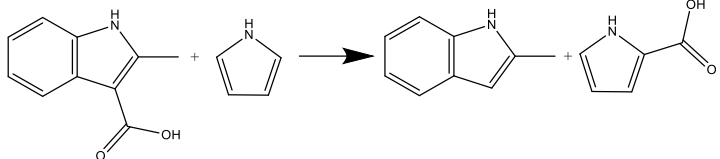
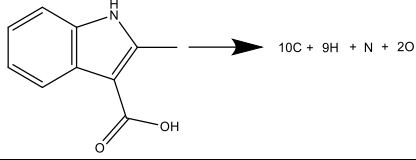
| Reação | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (9) | 10338.7 | -238.8 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 1. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = -(238.1 \pm 1.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.35. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o ácido 2-metilindole-3-carboxílico, a $T = 298.15 \text{ K}$.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | 57.5 | -289.1 |
|  | (2) | 147.6 | -270.3 |
|  | (3) | 12.3 | -262.7 |
|  | (4) | 12.3 | -260.1 |
|  | (5) | 150.4 | -267.8 |

(continua na página seguinte)

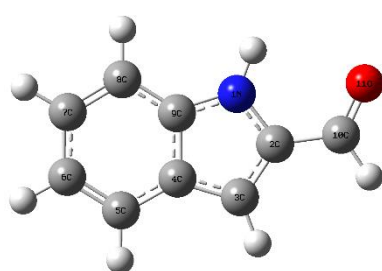
Tabela 4.35. (continuação)

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (6) | 13.4 | -268.0 |
|  | (7) | 17.1 | -266.2 |
|  | (8) | -3.7 | -264.5 |
|  | (9) | 10367.1 | -267.2 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 1. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = -(265.9 \pm 1.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

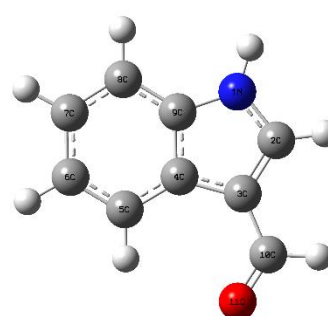
4.1.4. Indole carbaldeídos

No que se refere a este grupo de compostos, procedeu-se ao estudo experimental do indole-3-carbaldeído e do 2-metilindole-3-carbaldeído. No caso do 1-metilindole-3-carbaldeído não foi possível determinar a entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, devido à quantidade insuficiente de composto. De forma a complementar os estudos experimentais, foram estimadas computacionalmente, usando o método G3(MP2), as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, para o indole-2-carbaldeído, 1-metilindole-2-carbaldeído e 3-metilindole-2-carbaldeído.

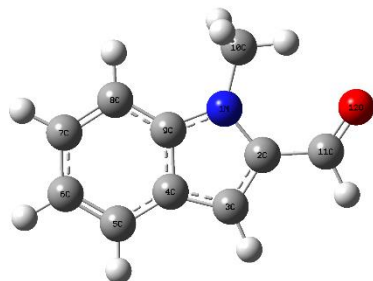
4.1.4.1. Conformações mais estáveis



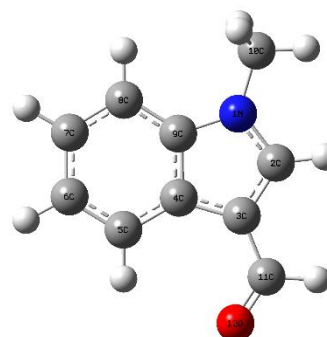
Indole-2-carbaldeído



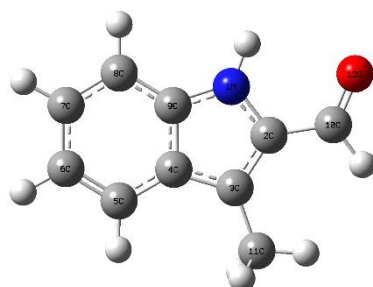
Indole-3-carbaldeído



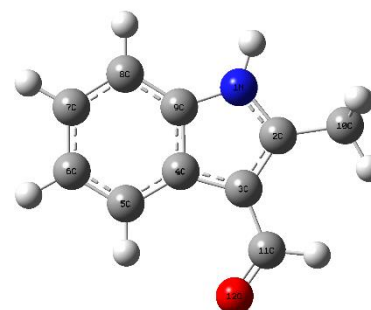
1-Metilindole-2-carbaldeído



1-Metilindole-3-carbaldeído



3-Metilindole-2-carbaldeído



2-Metilindole-3-carbaldeído

Figura 4.8. Geometrias otimizadas do indole-2-carbaldeído (*syn*), indole-3-carbaldeído (*anti*), 1-metilindole-2-carbaldeído (*syn*), 1-metilindole-3-carbaldeído (*anti*), 3-metilindole-2-carbaldeído (*syn*) e 2-metilindole-3-carbaldeído (*anti*).

Na figura 4.8. estão representadas as geometrias, otimizadas pelo método MP2(FU)/6-31G(d), do indole-2-carbaldeído, indole-3-carbaldeído, 1-metilindole-2-carbaldeído, 1-metilindole-3-carbaldeído, 3-metilindole-2-carbaldeído e 2-metilindole-3-carbaldeído.

4.1.4.2. Determinação da temperatura e entalpia molar de fusão padrão

Nas tabelas 4.36. e 4.37. estão registados os resultados obtidos para as temperaturas de fusão, T_{fus} , e os valores das entalpias molares de fusão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$, do indole-3-carbaldeído e do 2-metilindole-3-carbaldeído, respetivamente, bem como o valor médio de cada um destes parâmetros.

Tabela 4.36. Temperatura e entalpia molar de fusão do indole-3-carbaldeído.

| Ensaio | $\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|------------|-----------------------------------|---|
| 1 | 470.42 | 31.09 |
| 2 | 470.88 | 31.03 |
| 3 | 470.40 | 31.13 |
| 4 | 470.19 | 31.17 |
| 5 | 470.55 | 31.20 |
| Média | 470.49 ± 0.23 | 31.12 ± 0.06 |
| Literatura | $471.65 - 473.65^{\text{a}}$ | |

^aCertificado de análise do fabricante

Tabela 4.37. Temperatura e entalpia molar de fusão do 2-metilindole-3-carbaldeído.

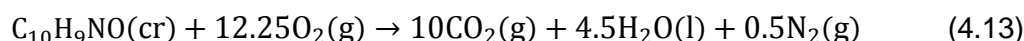
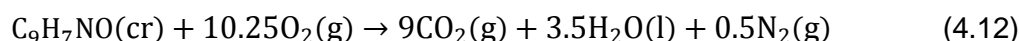
| Ensaio | $\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|------------|-----------------------------------|---|
| 1 | 477.31 | 25.59 |
| 2 | 477.33 | 25.37 |
| 3 | 477.19 | 25.43 |
| 4 | 476.98 | 25.28 |
| 5 | 477.38 | 25.37 |
| Média | 477.24 ± 0.15 | 25.41 ± 0.10 |
| Literatura | $473.15 - 474.15^{[11]}$ | |

4.1.4.3. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado

- Auxiliar de combustão

Nas experiências de combustão dos dois compostos estudados foi usado o *n*-hexadecano como auxiliar de combustão, com energia mássica de combustão padrão de $\Delta_c u^0 = -(47150.4 \pm 3.6) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ [12].

- As equações que traduzem as reações de combustão dos compostos indole-3-carbadeído ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) e 2-metilindole-3-carbaldeído ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$), são expressas em (4.12) e (4.13), respetivamente.



Na tabela 4.38. estão registados os valores da energia molar de combustão padrão, bem como as entalpias molares de combustão e de formação padrão, no estado condensado, dos dois compostos estudados.

Tabela 4.38. Energia molar de combustão padrão ($p^0 = 0.1 \text{ MPa}$), $\Delta_c U_m^0(\text{cr})$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(\text{cr})$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(\text{cr})$, no estado condensado, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o indole-3-carbaldeído e 2-metilindole-3-carbaldeído.

| Composto | $\frac{\Delta_c U_m^0(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_c H_m^0(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|----------------------------------|---|---|---|
| Indole-3-carbaldeído (cr) | -4458.2 ± 1.4 | -4460.1 ± 1.4 | -81.9 ± 1.8 |
| 2-Metilindole-3-carbaldeído (cr) | -5089.1 ± 2.2 | -5092.2 ± 2.2 | -129.1 ± 2.6 |

Nas tabelas 4.39. e 4.40. são apresentados os resultados dos diversos ensaios de combustão, do indole-3-carbadeído e do 2-metilindole-3-carbaldeído, o valor médio da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1 \text{ MPa}$), à temperatura de 298.15 K , assim como valor médio da percentagem das recolhas de dióxido de carbono.

Tabela 4.39. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1 \text{ MPa}$) do indole-3-carbaldeído, a $T = 298.15 \text{ K}$.

[illegible]

Tabela 4.40. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do 2-metilindole-3-carbaldeído, a $T = 298.15$ K.

[illegible]

4.1.4.4. Determinação da entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

O composto 1-metilindole-3-carbaldeído foi estudado recorrendo à microcalorimetria Calvet e o 2-metilindole-3-carbaldeído foi estudado pelo método de efusão de Knudsen, enquanto que para o indole-3-carbaldeído usaram-se as duas técnicas citadas.

- Constante de calibração

As experiências de calibração para o indole-3-carbaldeído foram efetuadas à temperatura de 447.6 K, tendo a constante de calibração do calorímetro o valor $k = (1.0250 \pm 0.0066)$ determinado com antraceno (valores disponíveis na tabela A1.5. em anexo). No caso do estudo do 1-metilindole-3-carbaldeído, a calibração foi efetuada com naftaleno (tabela A1.3., em anexo), à temperatura de 376.0 K, tendo a constante de calibração do calorímetro o valor $k = (1.0377 \pm 0.0077)$.

- Expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso

As expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso, utilizadas no cálculo do termo de correção $\Delta_{298.15\text{ K}}^T H_m^0$, para o antraceno (4.14), para o indole-3-carbaldeído (4.15), para o naftaleno (4.16) e para o 1-metilindole-3-carbaldeído (4.17), foram calculadas a partir dos valores das capacidades caloríficas no estado gasoso, (tabela A2., em anexo), determinados pelo método HF/6-31G(d) [4].

antraceno

$$\frac{C_{p,m}^0}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = -2.340 \times 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 1.550 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 8.210 \times 10^{-1} (T/\text{K}) - 3.849 \times 10^1 \quad (4.14)$$

indole-3-carbaldeído

$$\frac{C_{p,m}^0}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = -2.470 \times 10^{-7} (T/\text{K})^3 - 7.451 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2 + 5.378 \times 10^{-1} (T/\text{K}) - 2.666 \quad (4.15)$$

naftaleno

$$\frac{C_{p,m}^0}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = -2.236 \times 10^{-7} (T/\text{K})^3 - 3.449 \times 10^{-5} (T/\text{K})^2 + 5.685 \times 10^{-1} (T/\text{K}) - 2.599 \times 10^1 \quad (4.16)$$

1-metilindole-3-carbaldeído

$$\frac{C_{p,m}^o}{J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = -3.969 \times 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 2.041 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 4.952 \times 10^{-1} (T/\text{K}) + 1.726 \times 10^1 \quad (4.17)$$

Nas tabelas 4.41. e 4.42. são apresentados os resultados experimentais obtidos nos estudos de sublimação, recorrendo à microcalorimetria Calvet, e os respetivos valores médios da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$.

Tabela 4.41. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o$, do indole-3-carbaldeído, a $T = 298.15 \text{ K}$.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{g,T} H_m^o}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{298.15 \text{ K}}^T H_m^o}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----------------------|----------------------|---|---|--|
| 1 | 3.355 | 447.6 | 146.92 | 27.424 | 119.49 |
| 2 | 2.819 | 447.7 | 142.38 | 27.437 | 114.94 |
| 3 | 2.949 | 447.8 | 145.50 | 27.458 | 118.04 |
| 4 | 4.224 | 447.8 | 144.34 | 27.439 | 116.90 |
| 5 | 3.734 | 447.7 | 146.07 | 27.430 | 118.64 |
| 6 | 3.159 | 447.7 | 149.05 | 27.439 | 121.61 |
| $\langle \Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(298.15 \text{ K}) \rangle = (118.3 \pm 2.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | | |

Tabela 4.42. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o$, do 1-metilindole-3-carbaldeído, a $T = 298.15 \text{ K}$.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{g,T} H_m^o}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{298.15 \text{ K}}^T H_m^o}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----------------------|----------------------|---|---|--|
| 1 | 5.645 | 375.7 | 111.64 | 14.893 | 96.75 |
| 2 | 4.362 | 375.9 | 116.66 | 14.920 | 101.74 |
| 3 | 3.808 | 375.9 | 116.31 | 14.920 | 101.39 |
| 4 | 4.512 | 375.9 | 113.22 | 14.920 | 98.30 |
| 5 | 4.088 | 376.0 | 113.71 | 14.948 | 98.77 |
| 6 | 4.367 | 376.0 | 114.98 | 14.948 | 100.03 |
| $\langle \Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(298.15 \text{ K}) \rangle = (99.5 \pm 2.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | | |

Os resultados experimentais obtidos para o indole-3-carbaldeído e para o 2-metilindole-3-carbaldeído, usando as nove células de diferentes orifícios de efusão,

estão registados nas tabelas 4.43. e 4.44. A representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ encontra-se nas figuras 4.9. e 4.10.

Tabela 4.43. Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen para o indole-3-carbaldeído.

| $\frac{T}{K}$ | $\frac{t}{s}$ | Orifícios | $\frac{m}{mg}$ | | | $\frac{p}{Pa}$ | | |
|---------------|---------------|-----------|----------------|-------|-------|----------------|-------|-------|
| | | | m_A | m_B | m_C | p_A | p_B | p_C |
| 394.13 | 10258 | A1-B4-C7 | 14.54 | 22.05 | 30.73 | 1.075 | 1.057 | 1.035 |
| 392.16 | 10258 | A2-B5-C8 | 12.31 | 18.99 | 25.73 | 0.896 | 0.896 | 0.844 |
| 390.15 | 10258 | A3-B6-C9 | 10.26 | 15.42 | 21.57 | 0.736 | 0.718 | 0.702 |
| 388.12 | 14711 | A1-B4-C7 | 11.98 | 18.20 | 25.37 | 0.613 | 0.603 | 0.591 |
| 386.15 | 14711 | A2-B5-C8 | 10.08 | 15.66 | 21.33 | 0.508 | 0.511 | 0.484 |
| 384.15 | 14711 | A3-B6-C9 | 8.27 | 12.65 | 17.67 | 0.410 | 0.408 | 0.398 |
| 382.12 | 22718 | A1-B4-C7 | 10.55 | 16.23 | 22.6 | 0.347 | 0.346 | 0.338 |
| 380.16 | 22718 | A2-B5-C8 | 8.96 | 13.89 | 19.00 | 0.290 | 0.292 | 0.277 |
| 378.16 | 22718 | A3-B6-C9 | 7.30 | 11.08 | 15.72 | 0.233 | 0.229 | 0.228 |
| 376.12 | 25647 | A1-B4-C7 | 6.41 | 10.03 | 14.28 | 0.185 | 0.188 | 0.188 |
| 374.14 | 25647 | A2-B5-C8 | 5.51 | 8.52 | 11.80 | 0.157 | 0.157 | 0.151 |
| 372.16 | 25647 | A3-B6-C9 | 4.50 | 6.81 | 9.67 | 0.126 | 0.124 | 0.123 |

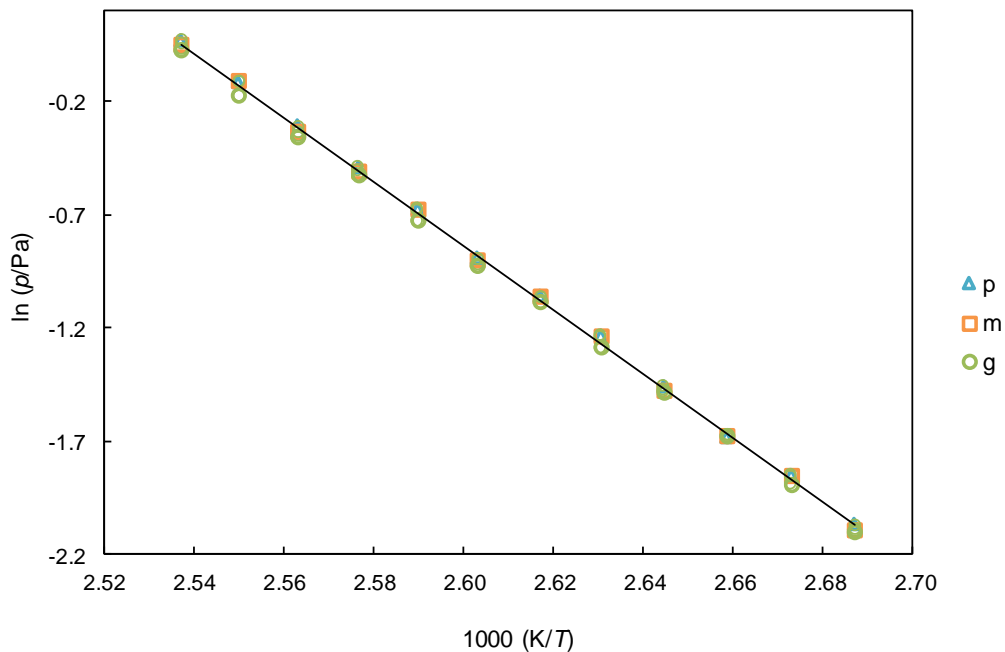


Figura 4.9. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o indole-3-carbaldeído para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g).

Tabela 4.44. Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen para o 2-metilindole-3-carbaldeído.

| $\frac{T}{K}$ | $\frac{t}{s}$ | Orifícios | $\frac{m}{mg}$ | | | $\frac{p}{Pa}$ | | |
|---------------|---------------|-----------|----------------|-------|-------|----------------|-------|-------|
| | | | m_A | m_B | m_C | p_A | p_B | p_C |
| 400.16 | 10817 | A1-B4-C7 | 15.44 | 23.74 | 32.78 | 1.042 | 1.038 | 1.007 |
| 398.19 | 10817 | A2-B5-C8 | 13.34 | 20.45 | 27.69 | 0.886 | 0.881 | 0.829 |
| 396.15 | 10817 | A3-B6-C9 | 10.73 | 16.63 | 23.40 | 0.702 | 0.707 | 0.695 |
| 394.15 | 16216 | A1-B4-C7 | 13.72 | 20.68 | 28.72 | 0.613 | 0.599 | 0.584 |
| 392.20 | 16216 | A2-B5-C8 | 11.79 | 17.60 | 24.18 | 0.519 | 0.502 | 0.479 |
| 390.15 | 16216 | A3-B6-C9 | 9.63 | 14.71 | 20.16 | 0.417 | 0.414 | 0.396 |
| 388.14 | 22343 | A1-B4-C7 | 10.66 | 16.52 | 22.54 | 0.343 | 0.344 | 0.330 |
| 386.19 | 22343 | A2-B5-C8 | 9.55 | 14.17 | 19.09 | 0.303 | 0.291 | 0.272 |
| 384.16 | 22343 | A3-B6-C9 | 7.47 | 11.26 | 15.94 | 0.233 | 0.228 | 0.226 |
| 382.14 | 25231 | A1-B4-C7 | 6.86 | 10.37 | 14.33 | 0.194 | 0.190 | 0.184 |
| 380.20 | 25231 | A2-B5-C8 | 5.90 | 8.84 | 12.19 | 0.164 | 0.160 | 0.153 |
| 378.16 | 25231 | A3-B6-C9 | 4.85 | 7.19 | 10.08 | 0.133 | 0.128 | 0.125 |

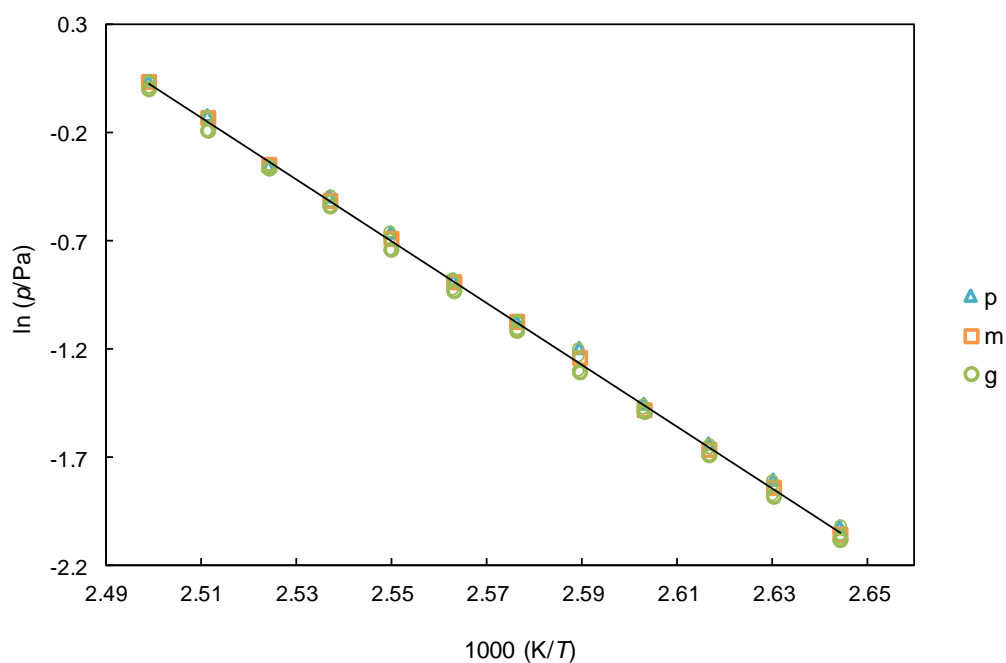


Figura 4.10. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o 2-metilindole-3-carbaldeído para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g).

A partir da regressão linear efetuada em cada um dos conjuntos de pontos obtêm-se os parâmetros a e b da equação de Clausius-Clapeyron, registados na tabela 4.45., e a partir destes é possível determinar, à temperatura média, $\langle T \rangle$, os valores de pressão, $p(\langle T \rangle)$, da entalpia de sublimação, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(\langle T \rangle)$, assim como da entropia de sublimação à temperatura média e pressão para a temperatura média, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$.

Tabela 4.45. Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = a - b\left(\frac{\text{K}}{T}\right)$ para o indole-3-carbaldeído e 2-metilindole-3-carbaldeído.

| Orifícios | a | b | $\frac{\langle T \rangle}{\text{K}}$ | $\frac{p(\langle T \rangle)}{\text{Pa}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(\langle T \rangle)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|------------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------------|--|---|--|
| <u>Indole-3-carbaldeído</u> | | | | | | |
| Pequenos | 36.27 ± 0.21 | 14267 ± 81 | | | | |
| Médios | 36.07 ± 0.29 | 14193 ± 112 | | | | |
| Grandes | 35.65 ± 0.19 | 14043 ± 74 | | | | |
| Todos | 36.00 ± 0.19 | 14168 ± 74 | 383.14 | 0.370 | 117.8 ± 0.6 | 307.5 ± 1.6 |
| <u>2-Metilindole-3-carbaldeído</u> | | | | | | |
| Pequenos | 35.41 ± 0.36 | 14152 ± 142 | | | | |
| Médios | 35.91 ± 0.23 | 14356 ± 90 | | | | |
| Grandes | 35.74 ± 0.11 | 14301 ± 43 | | | | |
| Todos | 35.68 ± 0.26 | 14269 ± 101 | 389.17 | 0.370 | 118.6 ± 0.8 | 304.8 ± 2.1 |

- Capacidades caloríficas

Para o indole-3-carbaldeído, o valor de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -33.15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ foi calculado através da equação de Chickos *et al.* [13] usando o valor de $C_{p,\text{m}}^{\text{o}}(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) = 116.01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, estimado pelo método de contribuição de grupos proposto por Chickos *et al.* [14].

O valor de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -31.94 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, para o 2-metilindole-3-carbaldeído, foi calculado recorrendo à equação proposta por Monte *et al.* [5] usando o respetivo valor $C_{p,\text{m}}^{\text{o}}(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 176.34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, obtido computacionalmente pelo o método HF/6-31G(d) [4].

Na tabela 4.46. estão registados os valores de pressão de vapor, da entalpia, entropia e energia de Gibbs molar de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o indole-

3-carbaldeído e 2-metilindole-3-carbaldeído e o valor da entalpia de sublimação do 1-metilindole-3-carbaldeído.

Tabela 4.46. Valores das entalpias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$, entropias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}$, energias de Gibbs, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$, molares de sublimação padrão ($p^{\circ} = 0.1$ MPa), e pressões de vapor, p , a $T = 298.15$ K, para o indole-3-carbaldeído e 2-metilindole-3-carbaldeído.

| Composto | $p(298.15 \text{ K})$ Pa | $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-----------------------------|-----------------------------|--|---|--|
| Indole-3-carbaldeído | 9.97×10^{-6} | 121.9 ± 1.0 | 213.1 ± 2.6 | 58.4 ± 1.3 |
| 2-Metilindole-3-carbaldeído | 5.24×10^{-6} | 121.5 ± 0.8 | 209.3 ± 2.1 | 59.1 ± 1.0 |

4.1.4.5. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado condensado, das entalpias molares de sublimação padrão e das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, para o indole-3-carbaldeído e para o 2-metilindole-3-carbaldeído, estão registados na tabela 4.47. Os valores das entalpias molares de sublimação padrão do indole-3-carbaldeído e do 1-metilindole-3-carbaldeído obtidos por microcalorimetria Calvet também estão registados na tabela 4.47.

Tabela 4.47. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso, e da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, para o indole-3-carbaldeído, 1-metilindole-3-carbaldeído e 2-metilindole-3-carbaldeído.

| Composto | $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-----------------------------|---|--|--|
| Indole-3-carbaldeído | -81.9 ± 1.8 | $121.9 \pm 1.0^{\text{a}}$ $118.3 \pm 2.1^{\text{b}}$ | 40.0 ± 2.1 36.4 ± 2.8 |
| 1-Metilindole-3-carbaldeído | — | $99.5 \pm 2.0^{\text{b}}$ | — |
| 2-Metilindole-3-carbaldeído | -129.1 ± 2.6 | $121.5 \pm 0.8^{\text{a}}$ | -7.6 ± 2.7 |

^aMétodo de efusão de Knusen

^bMicrocalorimetria Calvet

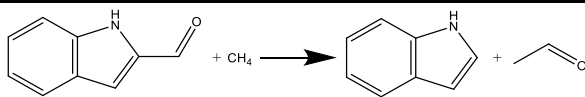
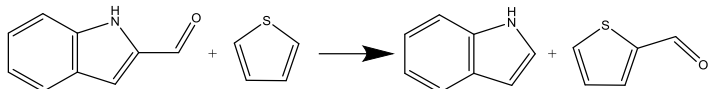
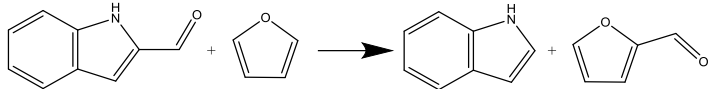

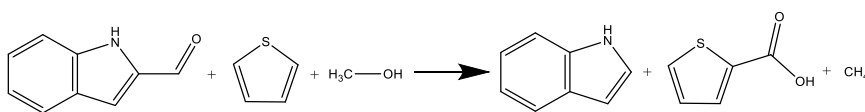
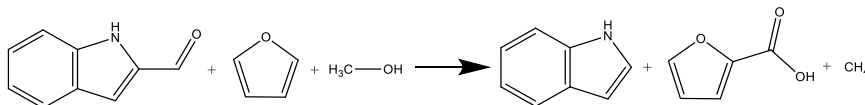
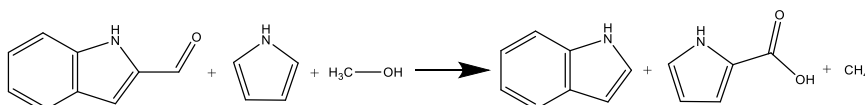
4.1.4.6. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Nas tabelas 4.48. a 4.53. são apresentadas as reações de trabalho utilizadas no estudo computacional, recorrendo ao método G3(MP2), dos valores da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, respetivamente, do indole-2-

carbaldeído, do 1-metilindole-2-carbaldeído, do 3-metilindole-2-carbaldeído, do indole-3-carbaldeído, do 1-metilindole-3-carbaldeído e do 2-metilindole-3-carbaldeído. Em cada uma destas tabelas é apresentado o valor médio da entalpia de molar formação padrão calculada e o correspondente valor do desvio padrão da média.

Em anexo, na tabela A3., encontram-se os valores das entalpias calculadas pelo método G3(MP2) para estes compostos, para os átomos e moléculas auxiliares envolvidas nas reações de trabalho, bem como os respetivos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298.15 K.

Tabela 4.48. Reações de trabalho e respectivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o indole-2-carbaldeído, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | 43.8 | 29.2 |
|  | (2) | 15.9 | 26.3 |
|  | (3) | 12.3 | 35.8 |
|  | (4) | 9.2 | 15.5 |
|  | (5) | -118.6 | 35.4 |
|  | (6) | -113.8 | 29.3 |
|  | (7) | -134.6 | 31.0 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.48. (continuação)

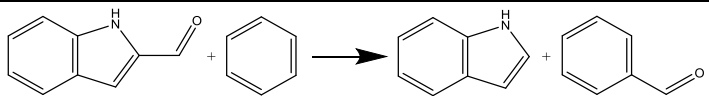
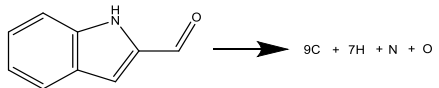
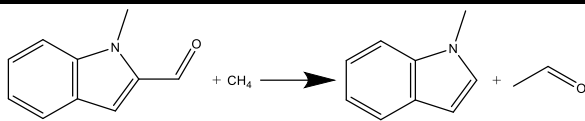
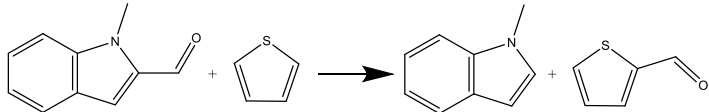
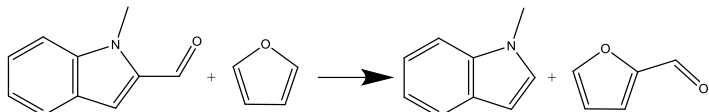
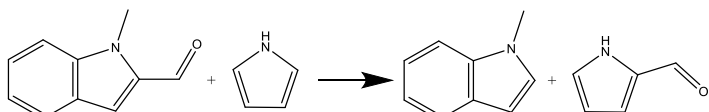
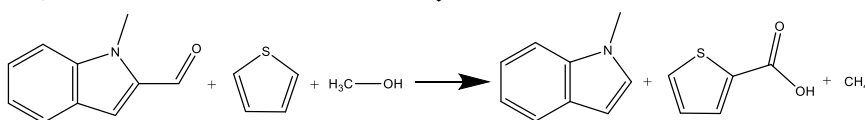
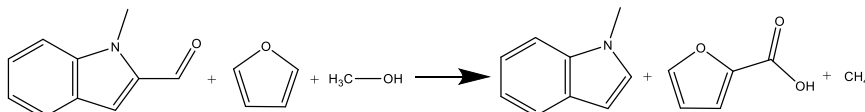
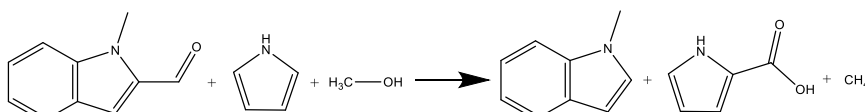
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (8) | 13.5 | 31.2 |
|  | (9) | 8670.3 | 27.6 |
| *Valor médio calculado excluindo as reações 2 e 4. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (31.4 \pm 1.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.49. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 1-metilindole-2-carbaldeído, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | 37.8 | 26.7 |
|  | (2) | 9.8 | 23.9 |
|  | (3) | 6.2 | 33.4 |
|  | (4) | 3.1 | 13.1 |
|  | (5) | -124.7 | 33.0 |
|  | (6) | -119.9 | 26.9 |
|  | (7) | -140.6 | 28.5 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.49. (continuação)

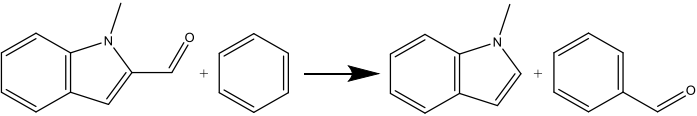
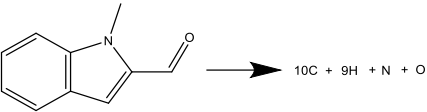
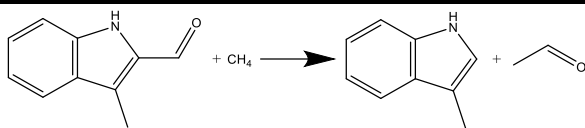
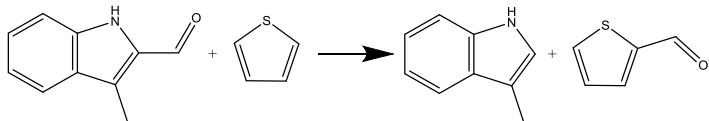
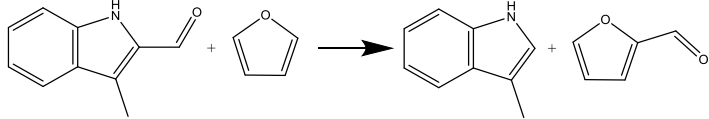
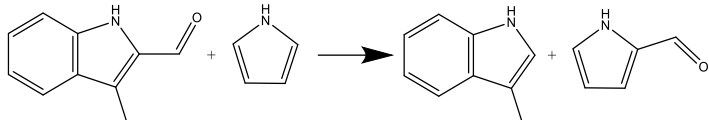
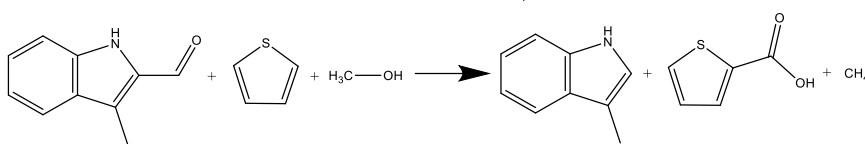
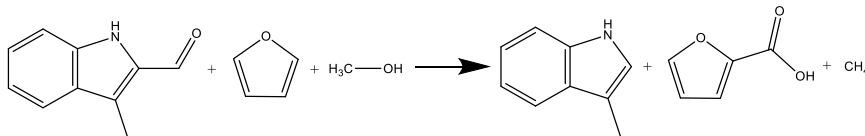
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|--|---|
|  | (8) | 7.4 | 28.8 |
|  | (9) | 9826.5 | 24.1 |
| *Valor médio calculado excluindo as reações 2 e 4. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(\text{G3(MP2)})} = (28.8 \pm 1.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.50. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 3-metilindole-2-carbaldeído, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | 45.0 | 1.5 |
|  | (2) | 17.1 | -1.4 |
|  | (3) | 13.5 | 8.1 |
|  | (4) | 10.4 | -12.2 |
|  | (5) | -117.4 | 7.7 |
|  | (6) | -112.6 | 1.6 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.50. (continuação)

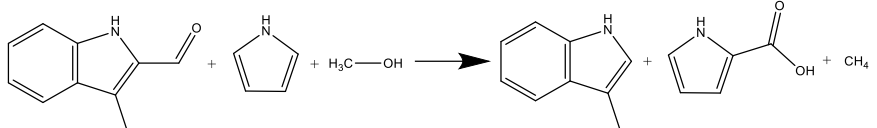
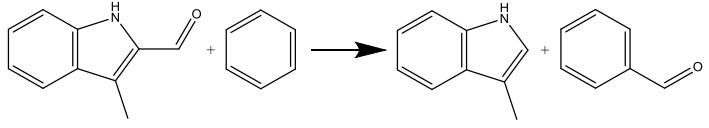
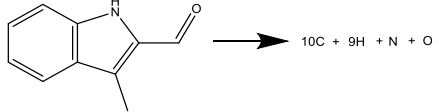
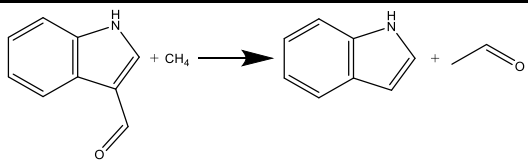
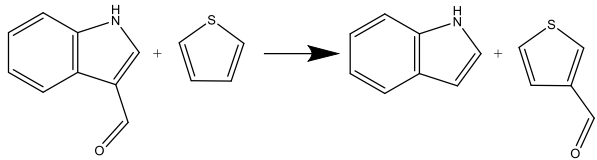
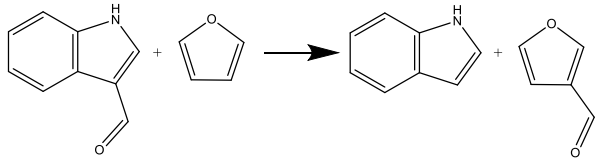
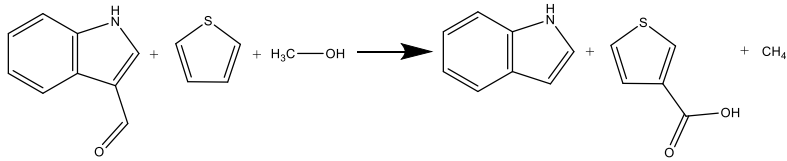
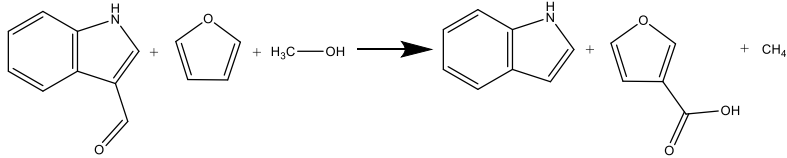
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|--|---|
|  | (7) | -133.4 | 3.3 |
|  | (8) | 14.7 | 3.5 |
|  | (9) | 9857.4 | -6.8 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 4. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (2.2 \pm 1.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.51. Reações de trabalho e respectivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o indole-3-carbaldeído, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | 40.1 | 32.9 |
|  | (2) | 12.9 | 29.0 |
|  | (3) | 15.8 | 31.4 |
|  | (4) | -122.3 | 36.5 |
|  | (5) | -121.2 | 31.2 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.51. (continuação)

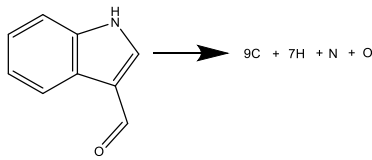
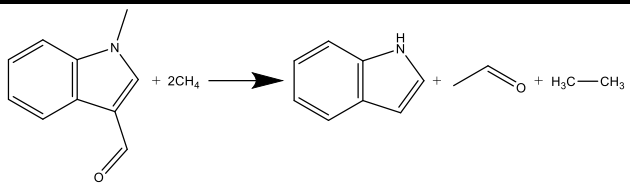
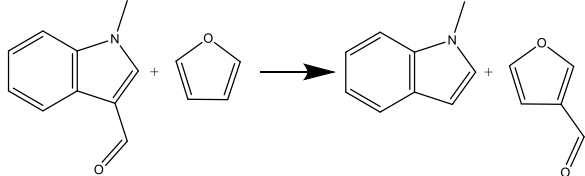
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (6) | 9.8 | 34.9 |
|  | (7) | -131.0 | 32.6 |
|  | (8) | 8666.6 | 31.3 |
| $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (32.5 \pm 0.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | |

Tabela 4.52. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 1-metilindole-3-carbaldeído, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | 43.2 | 20.6 |
|  | (2) | 42.7 | 21.8 |
|  | (3) | 15.5 | 17.9 |
|  | (4) | 18.4 | 20.3 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.52. (continuação)

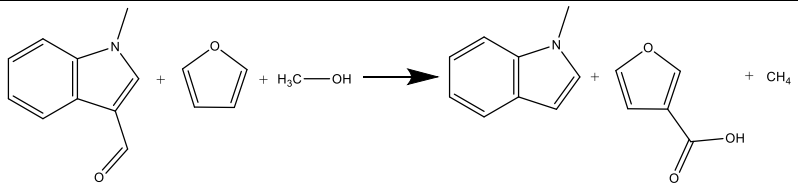
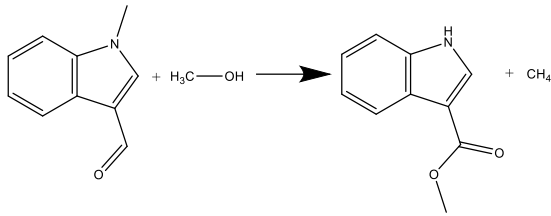
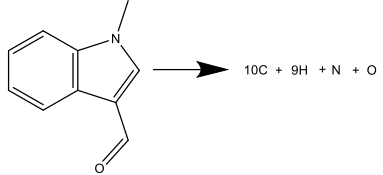
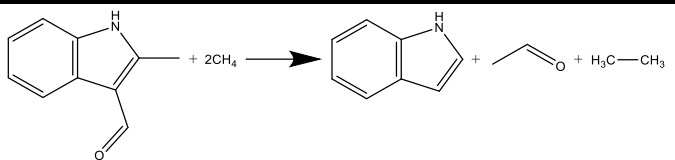
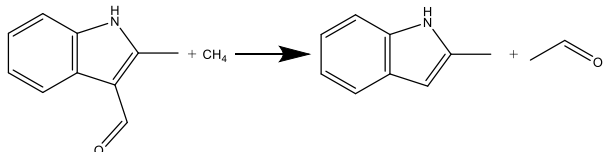
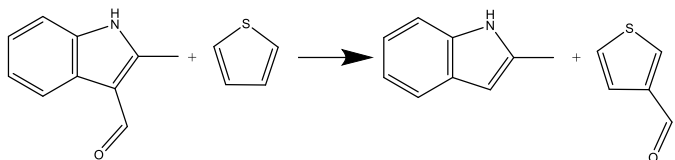
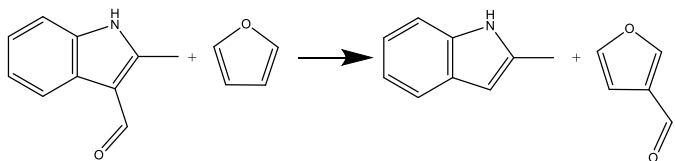
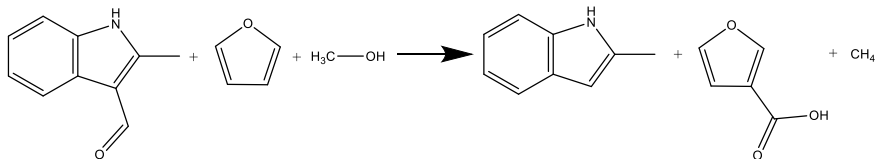
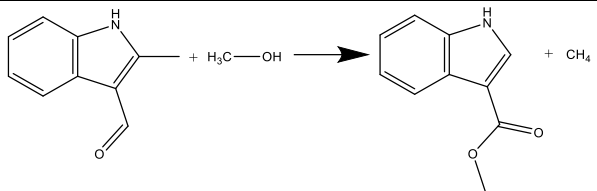
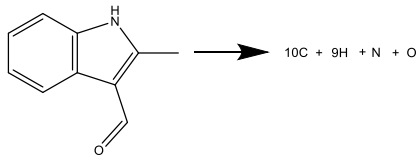
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (5) | -118.6 | 20.1 |
|  | (6) | -101.9 | 20.9 |
|  | (7) | 9831.5 | 19.2 |
| $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{\text{(G3(MP2))}} = (20.1 \pm 0.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | |

Tabela 4.53. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2-metilindole-3-carbaldeído, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | 71.3 | -7.5 |
|  | (2) | 40.7 | -5.6 |
|  | (3) | 13.5 | -9.5 |
|  | (4) | 16.3 | -7.1 |
|  | (5) | -120.6 | -7.29 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.53. (continuação)

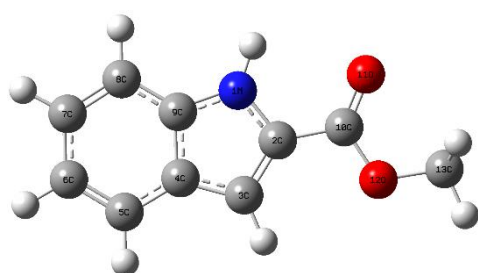
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (6) | -73.7 | -7.3 |
|  | (7) | 9859.6 | -9.0 |
| $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{\text{(G3(MP2))}} = -(7.6 \pm 0.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | |

4.1.5. Indole carboxilatos

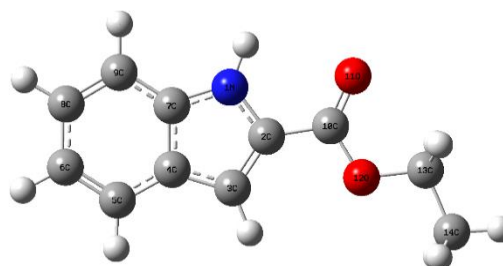
No que concerne a este grupo de compostos foram desenvolvidos estudos experimentais (calorimetria diferencial de varrimento, calorimetria de combustão em bomba estática e método de efusão de Knudsen), para o indole-3-carboxilato de metilo e para o indole-2-carboxilato de etilo. Foram realizados estudos computacionais (método G3(MP2)), para o indole-2-carboxilato de metilo, para o indole-3-carboxilato de metilo, para o indole-2-carboxilato de etilo e para o indole-3-carboxilato de etilo, conducentes ao cálculo das respetivas entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso.

4.1.5.1. Conformações mais estáveis

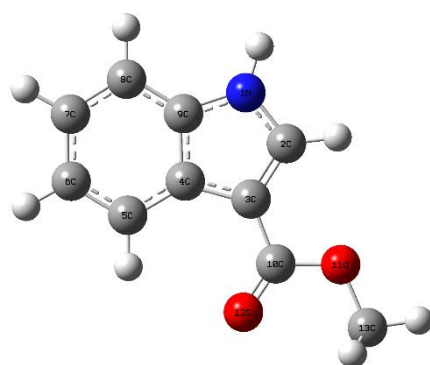
Na figura 4.11. estão representadas as geometrias otimizadas, pelo método MP2(FU)/6-31G(d), do indole-2-carboxilato de metilo, indole-3-carboxilato de metilo, indole-2-carboxilato de etilo e indole-3-carboxilato de etilo.



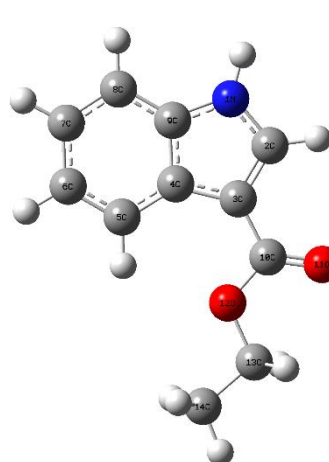
Indole-2-carboxilato de metilo



Indole-2-carboxilato de etilo



Indole-3-carboxilato de metilo



Indole-3-carboxilato de etilo

Figura 4.11. Geometrias otimizadas do indole-2-carboxilato de metilo (*syn*), indole-2-carboxilato de etilo (*syn*), indole-3-carboxilato de metilo (*anti*) e indole-3-carboxilato de etilo (*syn*).

4.1.5.2. Determinação da temperatura e entalpia molar de fusão padrão

Nas tabelas 4.54. e 4.55. estão registados os resultados obtidos na determinação das temperaturas de fusão, T_{fus} , e dos valores das entalpias molares de fusão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$, do indole-2-carboxilato de etilo e do indole-3-carboxilato de metilo, respetivamente, bem como o valor médio de cada um destes parâmetros.

Tabela 4.54. Temperatura e entalpia molar de fusão do indole-2-carboxilato de etilo.

| Ensaio | $\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|------------|-----------------------------------|--|
| 1 | 395.51 | 30.56 |
| 2 | 395.74 | 30.36 |
| 3 | 395.59 | 30.49 |
| 4 | 395.66 | 30.39 |
| 5 | 395.74 | 30.55 |
| Média | 395.65 ± 0.09 | 30.47 ± 0.08 |
| Literatura | $395.15 - 398.15^{[15]}$ | |

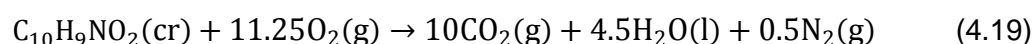
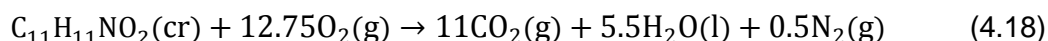
Tabela 4.55. Temperatura e entalpia molar de fusão do indole-3-carboxilato de metilo.

| Ensaio | $\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}}H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|------------|-----------------------------------|--|
| 1 | 422.67 | 28.73 |
| 2 | 422.72 | 28.61 |
| 3 | 422.51 | 28.72 |
| 4 | 422.47 | 28.72 |
| 5 | 422.60 | 28.68 |
| Média | 422.60 ± 0.09 | 28.69 ± 0.05 |
| Literatura | $422.65 - 424.25^{\text{a}}$ | |

^aCertificado de análise do fabricante

4.1.5.3. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado

- As equações que traduzem as reações de combustão dos compostos indole-2-carboxilato de etilo ($C_{11}H_{11}NO_2$) e indole-3-carboxilato de metilo ($C_{10}H_9NO_2$) são expressas em (4.18) e (4.19), respetivamente.



Na tabela 4.56. estão registados os valores da energia molar de combustão padrão, bem como as entalpias molares de combustão e de formação padrão, no estado condensado, dos compostos dois estudados experimentalmente.

Tabela 4.56. Energia molar de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), $\Delta_c U_m^0(cr)$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(cr)$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(cr)$, no estado condensado, a $T = 298.15$ K, para o indole-2-carboxilato de etilo e indole-3-carboxilato de metilo.

| Composto | $\frac{\Delta_c U_m^0(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_c H_m^0(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|-------------------------------------|--|--|--|
| Indole-2-carboxilato de etilo (cr) | -5551.1 ± 1.8 | -5554.2 ± 1.8 | -346.5 ± 2.3 |
| Indole-3-carboxilato de metilo (cr) | -4895.0 ± 3.3 | -4896.9 ± 3.3 | -324.4 ± 3.6 |

Nas tabelas 4.57. e 4.58. são apresentados os resultados dos diversos ensaios de combustão, do indole-2-carboxilato de etilo e do indole-3-carboxilato de metilo, o valor médio da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), à temperatura de 298.15 K, assim como valor médio da percentagem de dióxido de carbono recolhido nos vários ensaios.

Tabela 4.57. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do indole-2-carboxilato de etilo, a $T = 298.15$ K.

| Experiência | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| m(CO ₂ , total) / g | 1.30609 | 1.91575 | 1.87518 | 1.90827 | 1.91168 | 1.89899 | 1.90723 |
| m(composto) / g | 0.50917 | 0.74747 | 0.73128 | 0.74470 | 0.74543 | 0.74090 | 0.74393 |
| m(algodão) / g | 0.00264 | 0.00258 | 0.00259 | 0.00234 | 0.00277 | 0.00271 | 0.00239 |
| ΔT_{ad} / K | 0.96526 | 1.41462 | 1.38450 | 1.40890 | 1.40980 | 1.40211 | 1.40751 |
| a_T / J·K ⁻¹ | 14.04 | 14.60 | 14.57 | 14.59 | 14.59 | 14.57 | 14.56 |
| $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$ / g | −1.7 | −0.2 | −0.1 | −0.2 | 1.6 | 0.8 | 0.1 |
| −Δ <i>U</i> (PBI) / J | 15017.04 | 22017.90 | 21549.70 | 21928.86 | 21953.51 | 21829.03 | 21909.01 |
| Δ <i>U</i> (algodão) / J | 42.87 | 41.90 | 42.06 | 38.00 | 44.98 | 44.01 | 38.81 |
| Δ <i>U</i> (HNO ₃) / J | 25.08 | 31.71 | 30.86 | 31.93 | 32.77 | 33.61 | 35.41 |
| Δ <i>U</i> (ignição) / J | 0.60 | 0.61 | 0.53 | 0.60 | 0.58 | 0.58 | 0.54 |
| Δ <i>U</i> (carbono) / J | 2.97 | — | — | — | — | 1.32 | — |
| Δ <i>U</i> _s / J | 9.78 | 14.94 | 14.59 | 14.87 | 14.89 | 14.78 | 14.82 |
| −Δ _c <i>u</i> ⁰ / J·g ^{−1} | 29346.35 | 29338.10 | 29348.80 | 29332.70 | 29326.52 | 29339.92 | 29330.68 |
| −(Δ _c <i>u</i> ⁰) = 29337.6 ± 3.1 J·g ^{−1} | | | | | | | |
| $\langle \%\text{CO}_2\rangle=99.98\pm0.03$ | | | | | | | |

4.1.5.4. Determinação da entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

Os compostos indole-2-carboxilato de etilo e indole-3-carboxilato de metilo foram estudados pelo método de efusão de Knudsen, tendo sido determinada a pressão de vapor de cada um deles a diferentes temperaturas.

- Capacidades caloríficas

Os valores de $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -37.52\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o indole-2-carboxilato de etilo, $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(298.15\text{ K}) = -33.68\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o indole-3-carboxilato de metilo, foram calculados recorrendo à equação proposta por Monte *et al.* [5], usando os respetivos valores $C_{p,m}^o(g, 298.15\text{ K}) = 208.05\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $C_{p,m}^o(g, 298.15\text{ K}) = 186.25\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, obtidos computacionalmente pelo o método HF/6-31G(d) [4].

Os resultados experimentais obtidos para o indole-2-carboxilato de etilo e para o indole-3-carboxilato de metilo, usando as nove células de diferentes orifícios de efusão, estão registados nas tabelas 4.59. e 4.60. A representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ encontra-se nas figuras 4.12. e 4.13.

Tabela 4.59. Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen para o indole-2-carboxilato de etilo.

| $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{t}{\text{s}}$ | Orifícios | $\frac{m}{\text{mg}}$ | | | $\frac{p}{\text{Pa}}$ | | |
|----------------------|----------------------|-----------|-----------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
| | | | m_A | m_B | m_C | p_A | p_B | p_C |
| 348.11 | 10227 | A1-B4-C7 | 16.18 | 25.14 | 35.29 | 0.988 | 0.995 | 0.981 |
| 346.18 | 10227 | A2-B5-C8 | 13.89 | 20.74 | 28.35 | 0.835 | 0.808 | 0.768 |
| 344.16 | 10227 | A3-B6-C9 | 10.74 | 16.32 | 22.85 | 0.659 | 0.627 | 0.614 |
| 342.12 | 16670 | A1-B4-C7 | 13.57 | 20.83 | 29.73 | 0.504 | 0.501 | 0.503 |
| 340.21 | 16670 | A2-B5-C8 | 11.22 | 16.82 | 23.90 | 0.410 | 0.399 | 0.394 |
| 338.18 | 16670 | A3-B6-C9 | 8.64 | 13.34 | 19.09 | 0.322 | 0.312 | 0.312 |
| 336.12 | 21615 | A1-B4-C7 | 8.72 | 13.89 | 19.27 | 0.248 | 0.256 | 0.249 |
| 334.22 | 21615 | A2-B5-C8 | 7.26 | 11.18 | 15.54 | 0.203 | 0.202 | 0.196 |
| 332.18 | 21615 | A3-B6-C9 | 5.49 | 8.66 | 12.31 | 0.157 | 0.155 | 0.154 |
| 330.12 | 29003 | A1-B4-C7 | 6.00 | 9.06 | 12.76 | 0.126 | 0.123 | 0.122 |
| 328.21 | 29003 | A2-B5-C8 | 4.89 | 7.33 | 9.74 | 0.101 | 0.098 | 0.091 |
| 326.18 | 29003 | A3-B6-C9 | 3.76 | 5.65 | 7.98 | 0.079 | 0.074 | 0.074 |

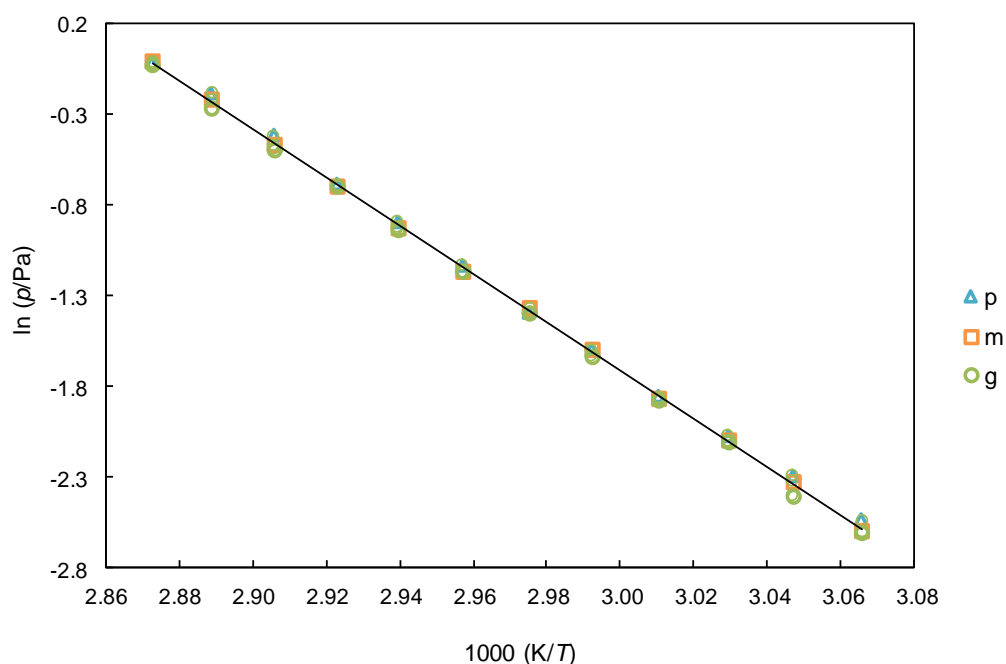


Figura 4.12. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o indole-2-carboxilato de etilo para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g).

Tabela 4.60. Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen para o indole-3-carboxilato de metilo.

| $\frac{T}{K}$ | $\frac{t}{s}$ | Orifícios | $\frac{m}{mg}$ | | | $\frac{p}{Pa}$ | | |
|---------------|---------------|-----------|----------------|-------|-------|----------------|-------|-------|
| | | | m_A | m_B | m_C | p_A | p_B | p_C |
| 375.09 | 9909 | A1-B4-C7 | 14.13 | 22.51 | 31.58 | 0.960 | 0.992 | 0.977 |
| 373.09 | 9909 | A2-B5-C8 | 12.29 | 18.41 | 26.27 | 0.822 | 0.799 | 0.792 |
| 371.16 | 9909 | A3-B6-C9 | 10.34 | 14.88 | 21.51 | 0.707 | 0.637 | 0.644 |
| 369.10 | 16211 | A1-B4-C7 | 12.47 | 19.75 | 28.30 | 0.514 | 0.528 | 0.531 |
| 367.12 | 16211 | A2-B5-C8 | 11.14 | 16.67 | 23.36 | 0.452 | 0.439 | 0.427 |
| 365.16 | 16211 | A3-B6-C9 | 8.95 | 13.51 | 19.13 | 0.371 | 0.351 | 0.347 |
| 363.10 | 23885 | A1-B4-C7 | 10.24 | 15.72 | 22.57 | 0.284 | 0.283 | 0.285 |
| 361.11 | 23885 | A2-B5-C8 | 8.55 | 13.09 | 18.35 | 0.234 | 0.232 | 0.226 |
| 359.16 | 23885 | A3-B6-C9 | 6.78 | 10.23 | 14.81 | 0.189 | 0.179 | 0.181 |
| 357.10 | 28810 | A1-B4-C7 | 6.50 | 10.40 | 14.77 | 0.148 | 0.154 | 0.153 |
| 355.12 | 28810 | A2-B5-C8 | 5.79 | 8.70 | 12.02 | 0.130 | 0.127 | 0.122 |
| 353.17 | 28810 | A3-B6-C9 | 4.71 | 6.81 | 9.65 | 0.108 | 0.098 | 0.097 |

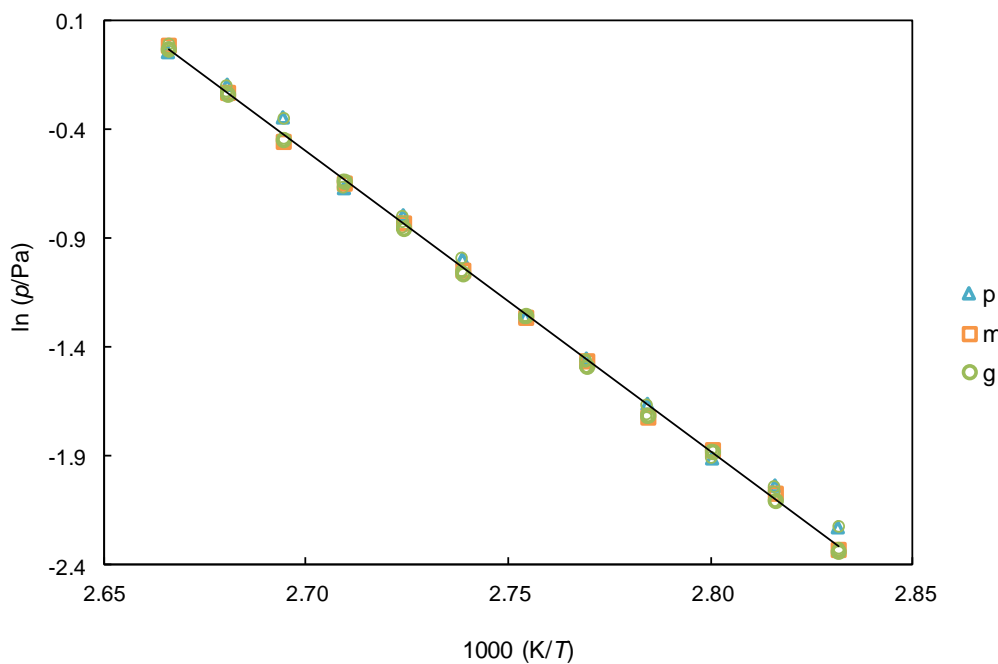


Figura 4.13. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o indole-3-carboxilato de metilo para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g).

A partir do ajuste do conjunto de pontos $\left(\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)\right)$ por regressão linear, podem ser obtidos os parâmetros a e b da equação de Clausius-Clapeyron, registados na tabela 4.61., e a partir destes determinam-se os valores de pressão, $p(\langle T \rangle)$, e da entalpia de sublimação, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m(\langle T \rangle)$, à temperatura média, $\langle T \rangle$, assim como da entropia de sublimação à temperatura média e pressão para a temperatura média, $\Delta_{\text{cr}}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$.

Tabela 4.61. Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = a - b\left(\frac{\text{K}}{T}\right)$ para o indole-2-carboxilato de etilo e indole-3-carboxilato de metilo.

| Orifícios | a | b | $\frac{\langle T \rangle}{\text{K}}$ | $\frac{p(\langle T \rangle)}{\text{Pa}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m(\langle T \rangle)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--------------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------------|--|---|--|
| <u>Indole-2-carboxilato de etilo</u> | | | | | | |
| Pequenos | 38.04 ± 0.32 | 13243 ± 108 | | | | |
| Médios | 38.26 ± 0.22 | 13325 ± 72 | | | | |
| Grandes | 38.42 ± 0.26 | 13386 ± 88 | | | | |
| Todos | 38.24 ± 0.21 | 13318 ± 69 | 337.17 | 0.280 | 110.7 ± 0.6 | 328.3 ± 1.8 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.61. (continuação)

| Orifícios | a | b | $\frac{\langle T \rangle}{\text{K}}$ | $\frac{p(\langle T \rangle)}{\text{Pa}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(\langle T \rangle)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---------------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------------|--|---|--|
| <u>Indole-3-carboxilato de metilo</u> | | | | | | |
| Pequenos | 36.35 ± 0.63 | 13645 ± 231 | | | | |
| Médios | 36.79 ± 0.39 | 13812 ± 143 | | | | |
| Grandes | 36.96 ± 0.26 | 13878 ± 94 | | | | |
| Todos | 36.70 ± 0.29 | 13778 ± 104 | 364.12 | 0.320 | 114.6 ± 0.9 | 314.7 ± 2.5 |

Na tabela 4.62. estão registados os valores de pressão de vapor, da entalpia, entropia e energia de Gibbs molar de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, para os dois indole carboxilatos estudados experimentalmente.

Tabela 4.62. Valores das entalpias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$, entropias, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$, energias de Gibbs, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$, molares de sublimação padrão ($p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$), e pressões de vapor, p , a $T = 298.15 \text{ K}$, para o indole-2-carboxilato de etilo e indole-3-carboxilato de metilo.

| Composto | $\frac{p(298.15 \text{ K})}{\text{Pa}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--------------------------------|---|--|---|--|
| Indole-2-carboxilato de etilo | 1.55×10^{-3} | 112.2 ± 0.6 | 226.6 ± 1.8 | 44.6 ± 0.8 |
| Indole-3-carboxilato de metilo | 116.8 ± 0.9 | 216.2 ± 2.5 | 52.3 ± 1.2 | 116.8 ± 0.9 |

4.1.5.5. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado condensado, das entalpias molares de sublimação padrão e das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15 \text{ K}$, para os compostos estudados experimentalmente, estão registados na tabela 4.63.

Tabela 4.63. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso, e da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o indole-2-carboxilato de etilo e indole-3-carboxilato de metilo.

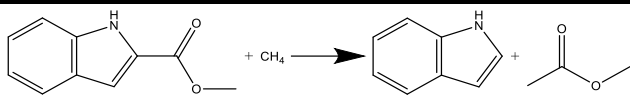
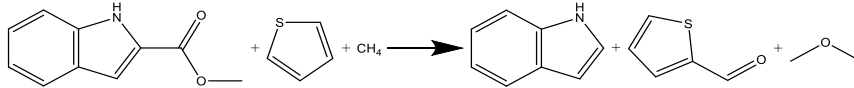
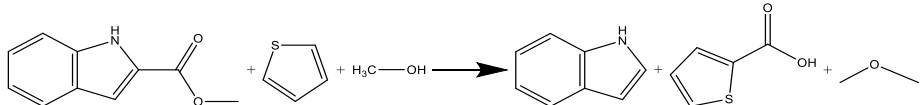
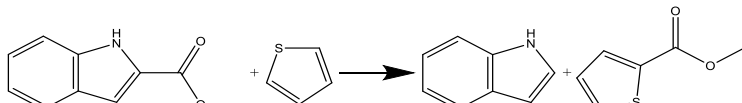
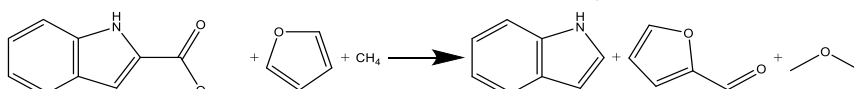
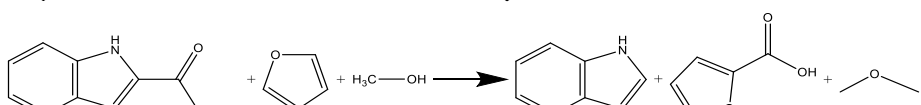
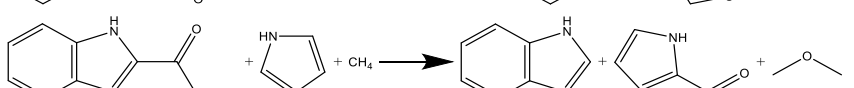
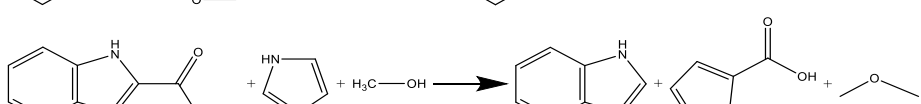
| Composto | $\frac{\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--------------------------------|---|--|--|
| Indole-2-carboxilato de etilo | -346.5 ± 2.3 | 112.2 ± 0.6 | -234.3 ± 2.4 |
| Indole-3-carboxilato de metilo | -324.4 ± 3.6 | 116.8 ± 0.9 | -207.6 ± 3.7 |

4.1.5.6. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Nas tabelas 4.64. a 4.67. são apresentadas as reações de trabalho utilizadas na determinação computacional, recorrendo ao método G3(MP2), dos valores da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, respetivamente, do indole-2-carboxilato de metilo, do indole-3-carboxilato de metilo, do indole-2-carboxilato de etilo e do indole-3-carboxilato de etilo. Em cada uma destas tabelas é apresentado o valor médio da entalpia de molar formação padrão calculada e o correspondente valor do desvio padrão da média.

Em anexo, na tabela A3., encontram-se os valores das entalpias calculadas pelo método G3(MP2) para estes compostos, para os átomos e moléculas auxiliares envolvidas nas reações de trabalho, bem como os respetivos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298.15 K.

Tabela 4.64. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o indole-2-carboxilato de metilo, a $T = 298.15 \text{ K}$.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | 35.4 | -209.6 |
|  | (2) | 143.5 | -210.6 |
|  | (3) | 9.0 | -201.5 |
|  | (4) | 11.2 | -205.5 |
|  | (5) | 139.9 | -201.1 |
|  | (6) | 13.8 | -207.6 |
|  | (7) | 122.0 | -206.6 |
|  | (8) | -6.9 | -206.0 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.64. (continuação)

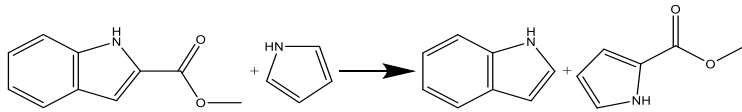
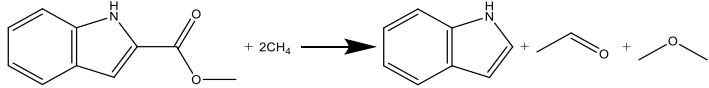
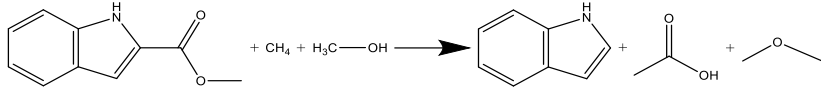
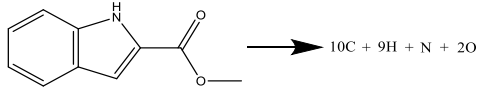
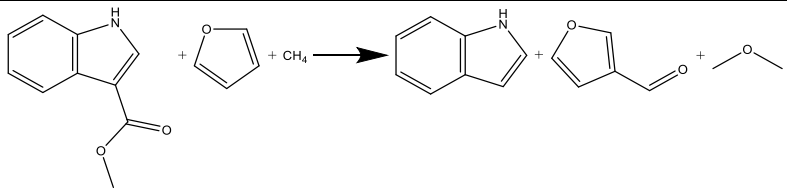
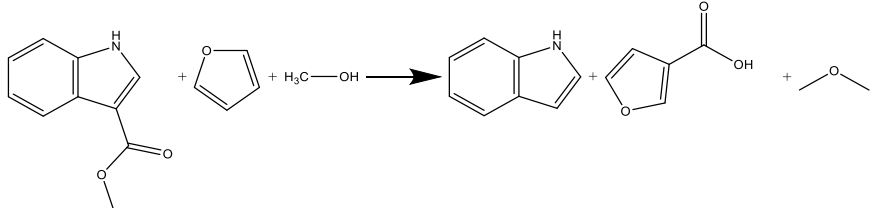
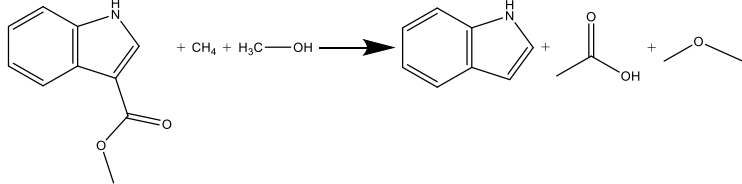
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|------|---|---|
|  | (9) | -4.9 | -204.2 |
|  | (10) | 171.5 | -207.8 |
|  | (11) | 33.0 | -209.3 |
|  | (12) | 10307.2 | -207.3 |
| $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = -(206.4 \pm 0.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | |

Tabela 4.65. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o indole-3-carboxilato de metilo, a $T = 298.15 \text{ K}$.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|--|--|
|  | (1) | 35.0 | -209.2 |
|  | (2) | 136.2 | -205.5 |
|  | (3) | 143.9 | -211.3 |
|  | (4) | 8.8 | -203.8 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.65. (continuação)

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (5) | 146.8 | -208.9 |
|  | (6) | 9.8 | -209.1 |
|  | (7) | 171.1 | -207.4 |
|  | (8) | 32.6 | -208.9 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.65. (continuação)

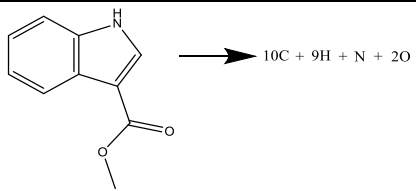
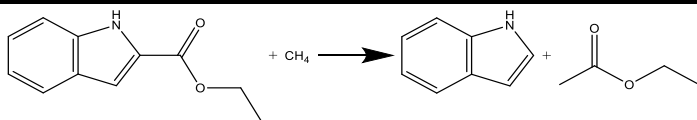
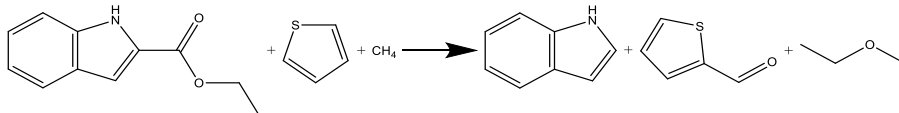
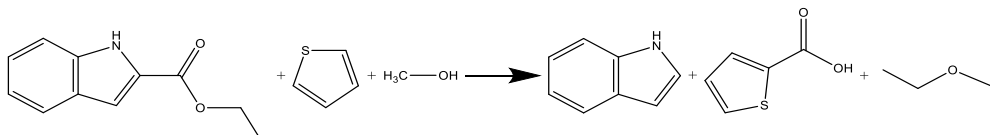
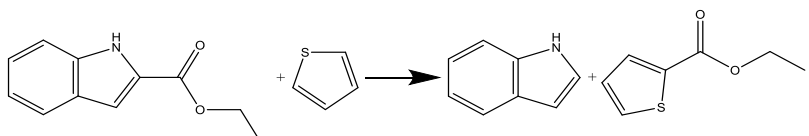
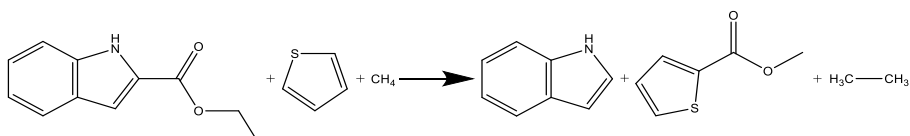
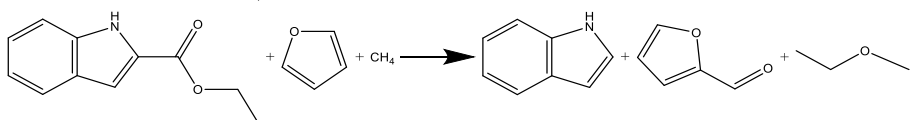
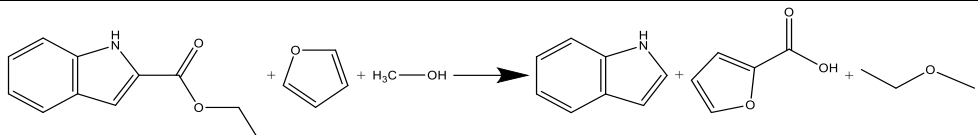
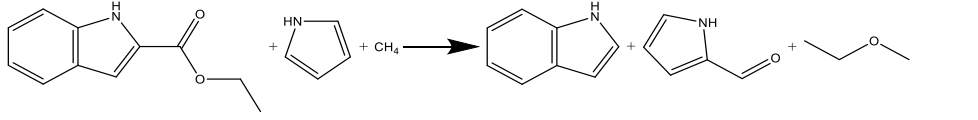
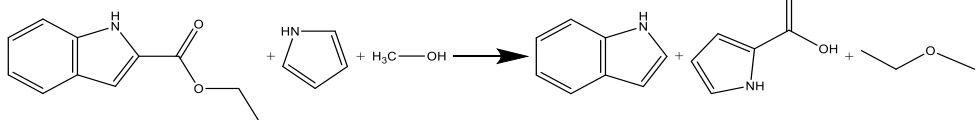
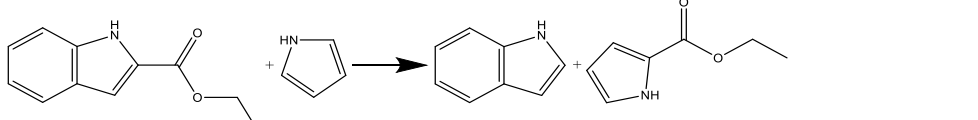
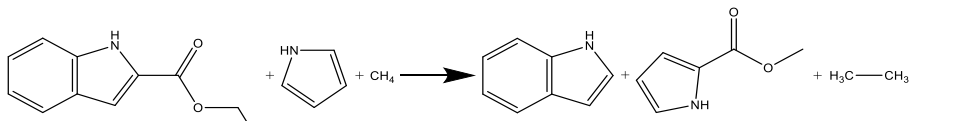
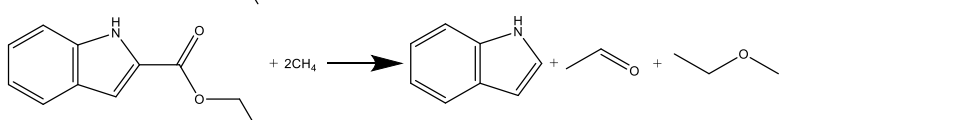
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (9) | 10306.8 | -207.0 |
| $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = -(207.9 \pm 0.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | |

Tabela 4.66. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o indole-2-carboxilato de etilo, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | 36.4 | -240.9 |
|  | (2) | 143.4 | -243.8 |
|  | (3) | 9.0 | -233.8 |
|  | (4) | 11.3 | -232.6 |
|  | (5) | 36.3 | -239.8 |
|  | (6) | 139.9 | -233.4 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.66. (continuação)

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|------|---|---|
|  | (7) | 13.8 | -239.9 |
|  | (8) | 121.9 | -238.8 |
|  | (9) | -7.0 | -238.2 |
|  | (10) | -4.5 | -238.8 |
|  | (11) | 20.2 | -238.5 |
|  | (12) | 171.4 | -240.0 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.66. (continuação)

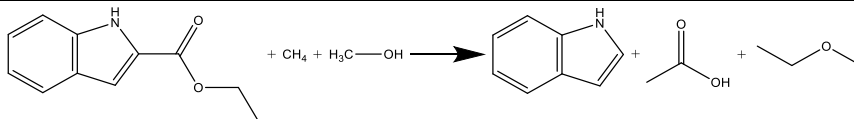
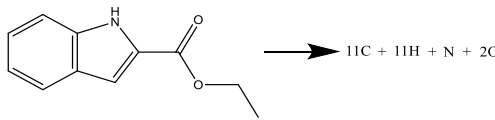
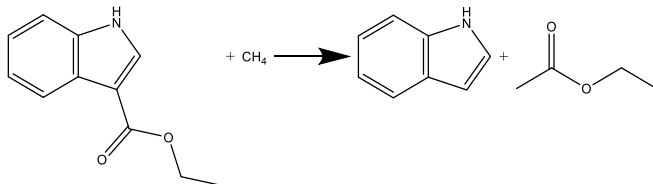
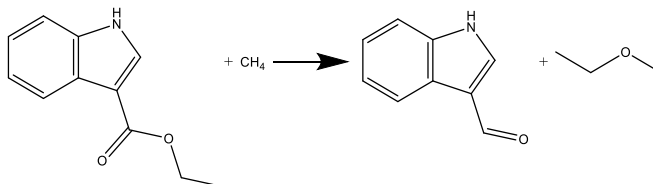
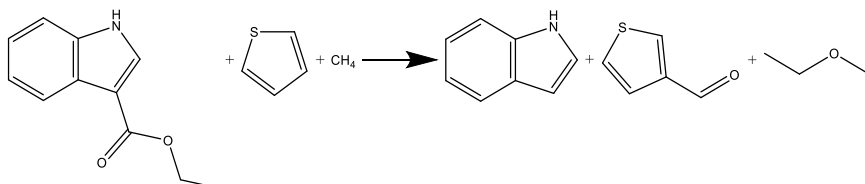
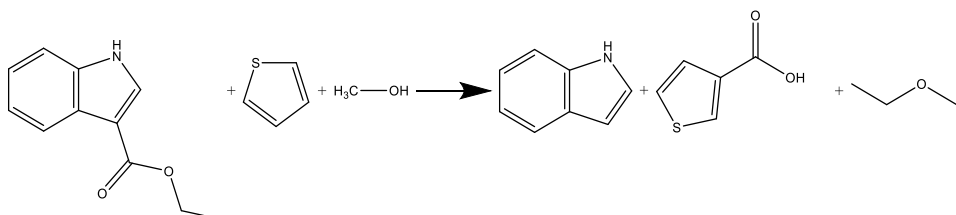
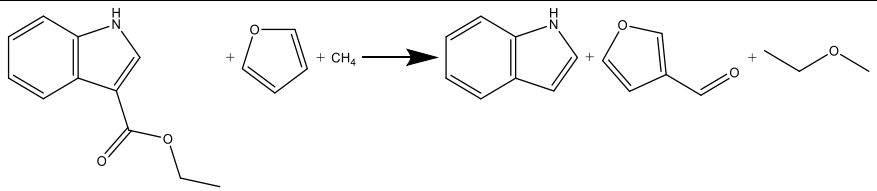
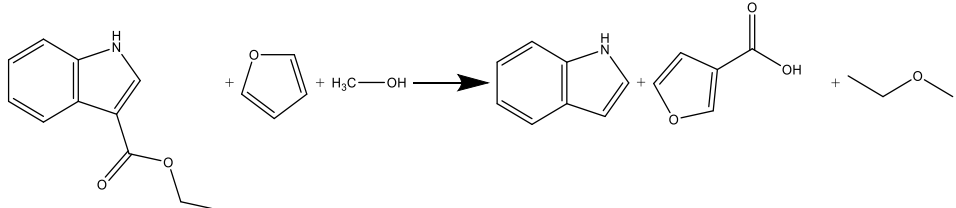
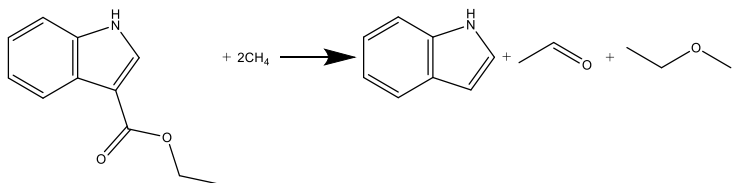
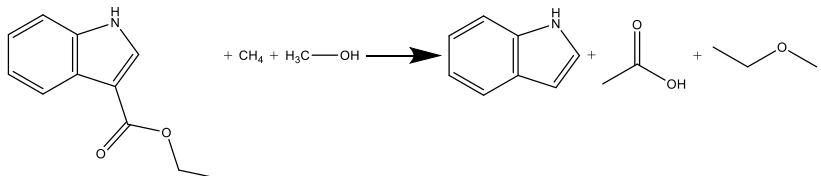
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|------|---|---|
|  | (13) | 32.9 | -241.5 |
|  | (14) | 11494.0 | -241.5 |
| $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = -(238.6 \pm 0.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | |

Tabela 4.67. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o indole-3-carboxilato de etilo, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | 35.5 | -240.1 |
|  | (2) | 130.5 | -232.1 |
|  | (3) | 143.4 | -243.1 |
|  | (4) | 8.2 | -235.6 |

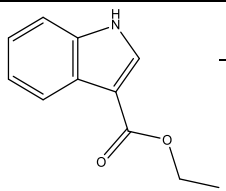
(continua na página seguinte)

Tabela 4.67. (continuação)

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (5) | 146.3 | -240.7 |
|  | (6) | 9.3 | -240.9 |
|  | (7) | 170.6 | -239.2 |
|  | (8) | 32.2 | -240.8 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.67. (continuação)

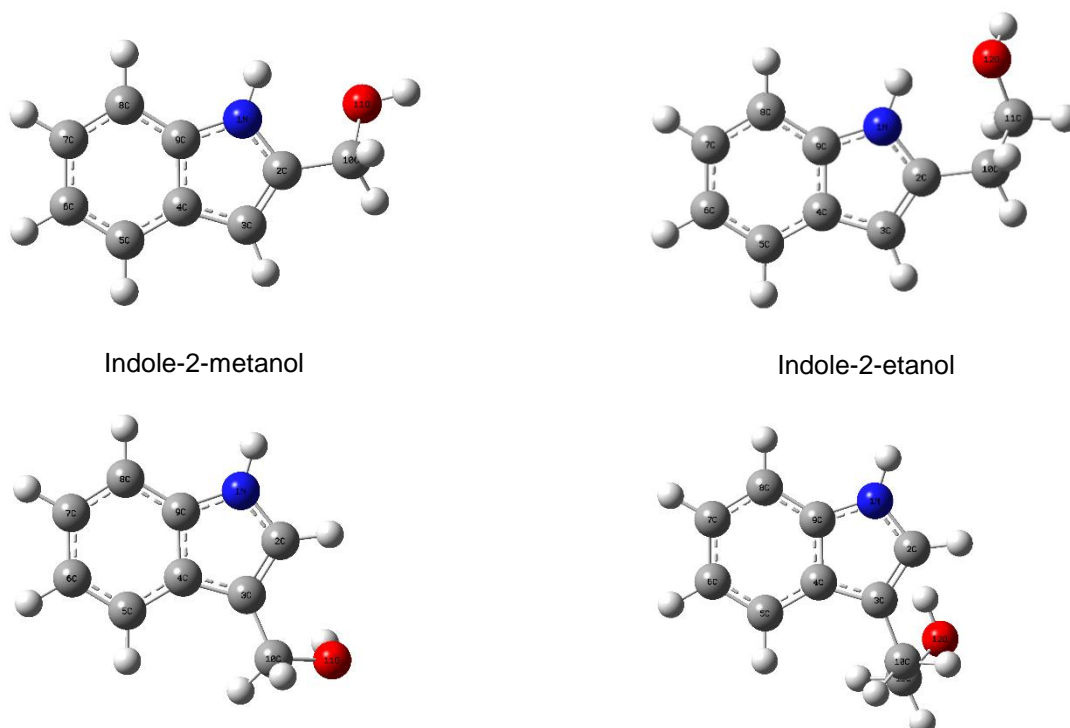
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  $\longrightarrow 11\text{C} + 11\text{H} + \text{N} + 2\text{O}$ | (9) | 11493.2 | -240.7 |
| $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(\text{G3(MP2)})} = -(239.2 \pm 1.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | |

4.1.6. Indole-R-metanol e indole-R-etanol (R = 2; 3)

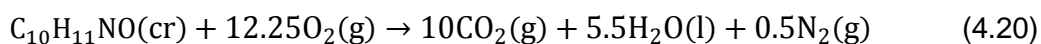
Para este grupo de compostos, apenas o indole-3-etanol foi estudado experimentalmente, recorrendo à calorimetria de combustão em bomba estática e à microcalorimetria Calvet, pois não foi possível purificar o indole-2-metanol. De forma a complementar o estudo experimental foram usados métodos computacionais (método G3(MP2)) para estimar os valores das entalpias de formação padrão, em fase gasosa, para os seguintes compostos: indole-2-metanol, indole-3-metanol, indole-2-etanol e indole-3-etanol.

4.1.6.1. Conformações mais estáveis

Na figura 4.14. estão representadas as geometrias do indole-2-metanol, indole-3-metanol, indole-2-etanol e indole-3-etanol, otimizadas pelo método MP2(FU)/6-31G(d).



- A equação que traduz a reação de combustão do indole-3-etanol ($C_{10}H_{11}NO$) é expressa em (4.20).



Na tabela 4.69. estão registados os valores da energia molar de combustão padrão, bem como as entalpias molares de combustão e de formação padrão, no estado condensado, do indole-3-etanol.

Tabela 4.69. Energia molar de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), $\Delta_c U_m^0(cr)$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(cr)$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(cr)$, no estado condensado, a $T = 298.15$ K, para o indole-3-etanol.

| Composto | $\frac{\Delta_c U_m^0(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_c H_m^0(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|----------------------|--|--|--|
| Indole-3-etanol (cr) | -5334.6 ± 1.8 | -5338.9 ± 1.8 | -168.3 ± 2.2 |

4.1.6.3. Determinação da entalpia molar de sublimação padrão

- Constante de calibração

As experiências de calibração foram efetuadas à temperatura de 376.0 K, tendo a constante de calibração do calorímetro o valor $k = (1.0377 \pm 0.0077)$ determinada com naftaleno (valores disponíveis na tabela A1.3. em anexo).

- Expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso

As expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso, utilizadas no cálculo do termo de correção $\Delta_{298.15 K}^T H_m^0$, para o naftaleno (4.21) e para o indole-3-etanol (4.22), foram calculadas a partir dos valores das capacidades caloríficas no estado gasoso, (tabela A2., em anexo), determinados por HF/6-31G(d) [4].

naftaleno

$$\frac{C_{p,m}^0}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} = -2.236 \times 10^{-7} (T/K)^3 - 3.449 \times 10^{-5} (T/K)^2 + 5.685 \times 10^{-1} (T/K) - 2.599 \times 10^1 \quad (4.21)$$

indole-3-etanol

$$\frac{C_{p,m}^0}{J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = -4.292 \times 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 1.842 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 5.803 \times 10^{-1} (T/\text{K}) + 5.799 \quad (4.22)$$

Na tabela 4.70. são apresentados os resultados experimentais obtidos no estudo da sublimação do indole-3-etanol, recorrendo à microcalorimetria Calvet, e o respetivo valor médio da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$.

Tabela 4.70. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0$, do indole-3-etanol, a $T = 298.15 \text{ K}$.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{298.15 \text{ K}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----------------------|----------------------|---|---|--|
| 1 | 3.275 | 375.7 | 135.78 | 15.957 | 119.82 |
| 2 | 3.591 | 375.7 | 133.52 | 15.957 | 117.56 |
| 3 | 3.679 | 375.7 | 137.88 | 15.954 | 121.93 |
| 4 | 3.727 | 375.9 | 133.80 | 15.986 | 117.81 |
| 5 | 5.006 | 376.0 | 134.23 | 16.016 | 118.22 |
| 6 | 4.039 | 376.1 | 139.29 | 16.032 | 123.25 |
| $\langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K}) \rangle = (119.8 \pm 2.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | | |

4.1.6.4. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Os valores da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, da entalpia molar de sublimação padrão e da entalpias molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o indole-3-etanol, estão registados na tabela 4.71.

Tabela 4.71. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso, e da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o indole-3-etanol.

| Composto | $\frac{\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^0(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^0(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|-----------------|---|--|--|
| Indole-3-etanol | -168.3 ± 2.2 | 119.8 ± 2.7 | -48.5 ± 3.5 |

4.1.6.5. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Nas tabelas 4.72. a 4.75. são apresentadas as reações de trabalho utilizadas na determinação computacional, recorrendo ao método G3(MP2), dos valores da entalpia

molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, respetivamente, do indole-2-metanol, indole-3-metanol, indole-2-etanol e indole-3-etanol. Em cada uma destas tabelas é apresentado o valor médio da entalpia de molar formação padrão calculada e o correspondente valor do desvio padrão da média.

Em anexo, na tabela A3., encontram-se os valores das entalpias calculadas pelo método G3(MP2) para estes compostos, para os átomos e moléculas auxiliares envolvidas nas reações de trabalho, bem como os respetivos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298.15 K.

Tabela 4.72. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o indole-2-metanol, a $T = 298.15$ K.

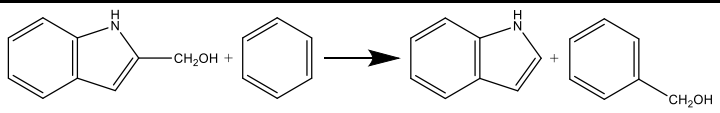
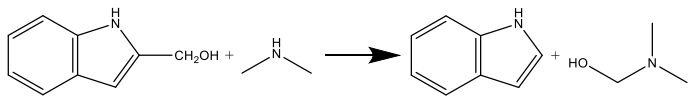
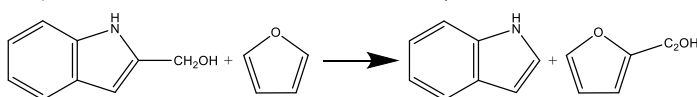
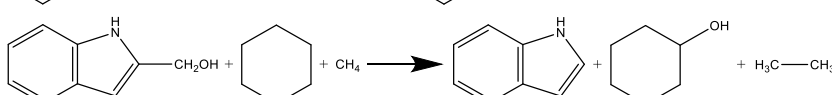
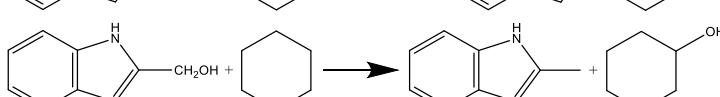
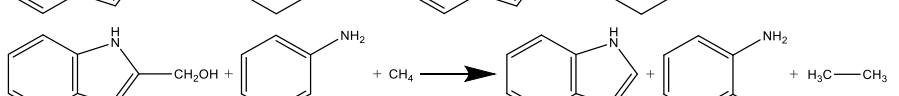
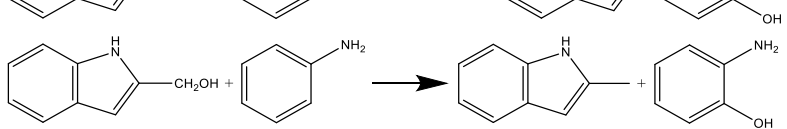
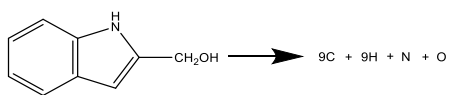
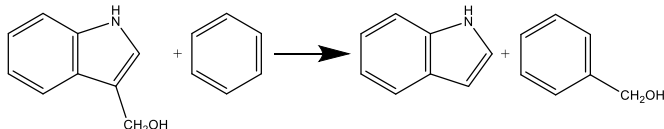
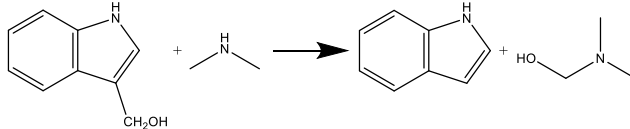
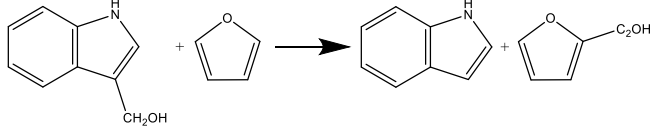
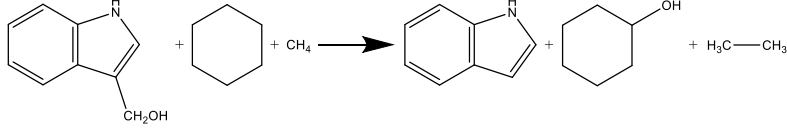
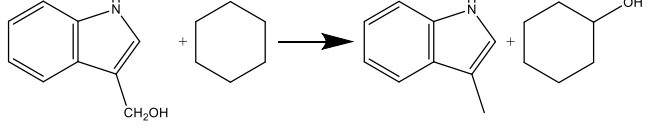
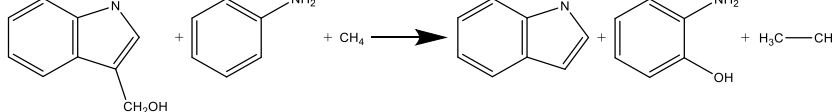
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|--|---|
|  | (1) | 5.6 | -24.6 |
|  | (2) | 3.5 | -23.8 |
|  | (3) | 1.9 | -14.5 |
|  | (4) | 10.3 | -18.1 |
|  | (5) | -20.3 | -16.2 |
|  | (6) | -0.9 | -18.2 |
|  | (7) | -31.5 | -16.3 |
|  | (8) | 9155.5 | -21.5 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 3. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = -(19.8 \pm 1.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.73. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o indole-3-metanol, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | -0.3 | -18.7 |
|  | (2) | -2.4 | -17.9 |
|  | (3) | -4.0 | -8.6 |
|  | (4) | 4.4 | -12.2 |
|  | (5) | -19.7 | -5.4 |
|  | (6) | -6.8 | -12.3 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.73. (continuação)

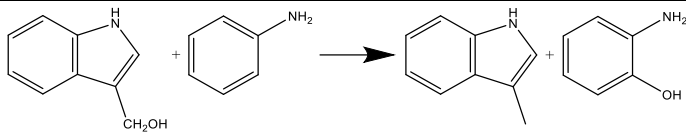
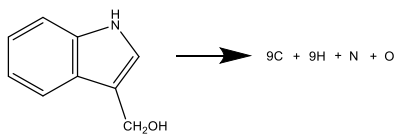
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|--|---|
|  | (7) | -30.9 | -5.5 |
|  | (8) | 9149.6 | -15.6 |
| *Valor médio calculado excluindo as reações 3,5 e 7. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = -(15.4 \pm 1.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.74. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o indole-2-etanol, a $T = 298.15$ K.

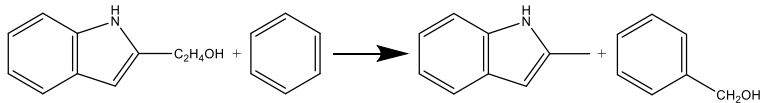
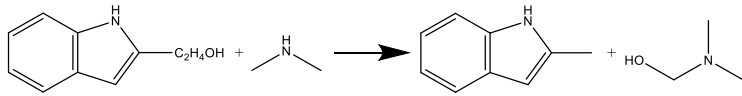
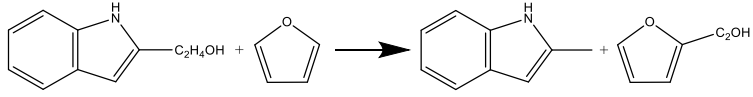
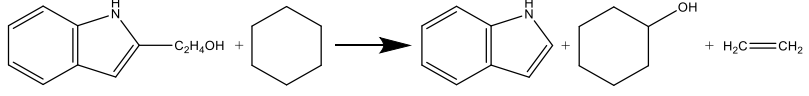
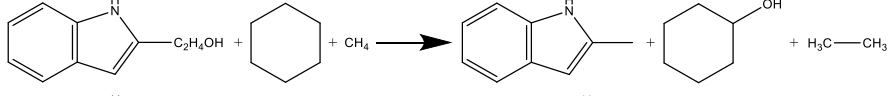
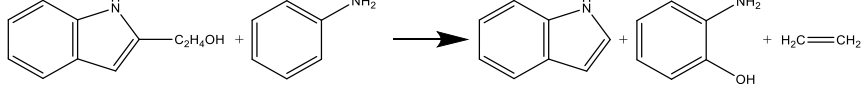
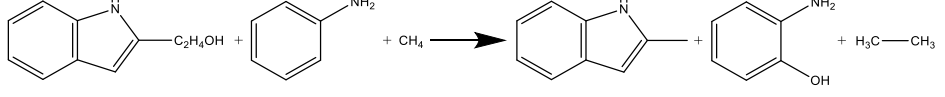
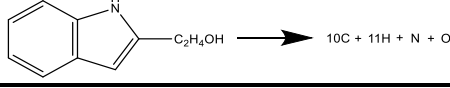
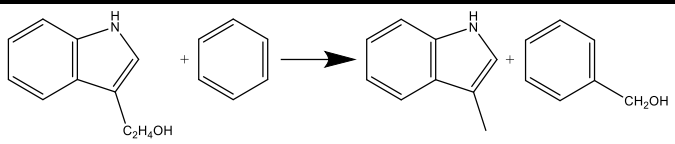
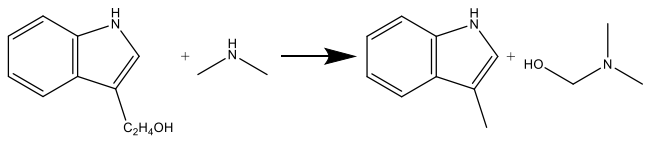
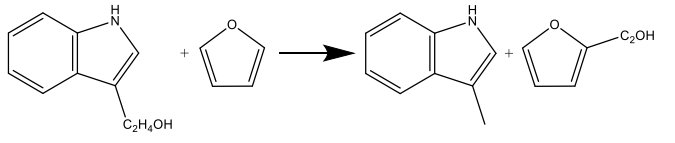
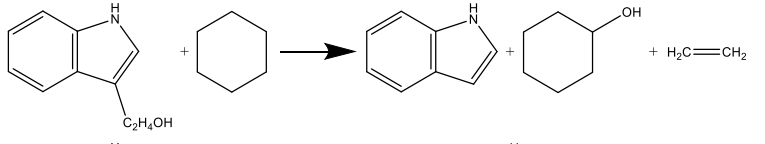
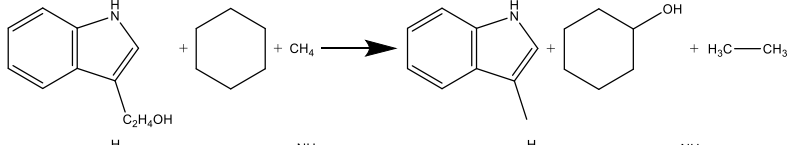
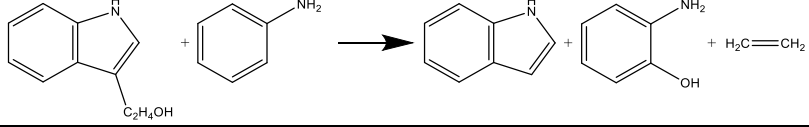
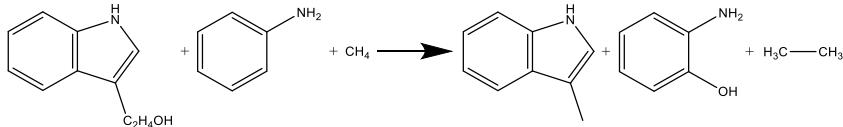
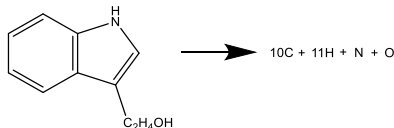
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | 1.8 | -58.7 |
|  | (2) | -0.2 | -58.0 |
|  | (3) | -1.8 | -48.6 |
|  | (4) | 105.7 | -51.8 |
|  | (5) | 6.6 | -52.3 |
|  | (6) | 94.4 | -51.9 |
|  | (7) | -4.7 | -52.4 |
|  | (8) | 10344.1 | -57.5 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 3. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = -(54.6 \pm 1.2) kJ \cdot mol^{-1}$ | |

Tabela 4.75. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o indole-3-etanol, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | 0.6 | -46.1 |
|  | (2) | -1.4 | -45.4 |
|  | (3) | -3.0 | -36.0 |
|  | (4) | 98.0 | -44.1 |
|  | (5) | 5.4 | -39.7 |
|  | (6) | 86.7 | -44.2 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.75. (continuação)

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|--|---|
|  | (7) | -5.9 | -39.7 |
|  | (8) | 10336.4 | -49.8 |
| *Valor médio calculado excluindo as reações 3,5 e 7. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = -(48.5 \pm 1.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

4.2. Imidazoles

Os resultados obtidos experimental e computacionalmente relativos aos compostos derivados do imidazole encontram-se agrupados em três conjuntos de compostos designadas como: 2-R-imidazole, 4-R-imidazole e 4-R-2-fenilimidazole ($R = \text{CH}_3$; C_2H_5); Cianoimidazoles e dicianoimidazoles; e Nitroimidazoles.

4.2.1. 2-R-imidazole, 4-R-imidazole e 4-R-2-fenilimidazole ($R = \text{CH}_3$; C_2H_5)

Como já foi referido na secção 1.2.2., as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, do 2-metilimidazole ^[16] e do 2-etilimidazole ^[16] já se encontravam determinadas experimentalmente por outros autores. Como tal, neste trabalho as referidas entalpias foram apenas estimadas computacionalmente (método G3(MP2)).

Relativamente ao 4-metilimidazole, 4-etilimidazole, 4-metil-2-fenilimidazole e 4-etil-2-fenilimidazole apenas o 4-metilimidazole foi estudado experimentalmente pois o 4-etilimidazole e o 4-etil-2-fenilimidazole não se encontravam disponíveis comercialmente.

O 4-metil-2-fenilimidazole não foi estudado experimentalmente devido a não se ter conseguido obter o grau de pureza necessário.

O 4-metilimidazole foi manuseado em atmosfera de azoto, devido a ser higroscópico. Só foi determinada experimentalmente a entalpia molar de sublimação padrão, recorrendo à microcalorimetria Calvet, pois a quantidade de composto disponível não era suficiente para os ensaios de combustão.

4.2.1.1. Conformações mais estáveis

Na figura 4.15. estão representadas as geometrias otimizadas pelo método MP2(FU)/6-31G(d) dos seguintes compostos: 2-metilimidazole, 2-etilimidazole, 4-metilimidazole, 4-etilimidazole, 4-metil-2-fenilimidazole e 4-etil-2-fenilimidazole.

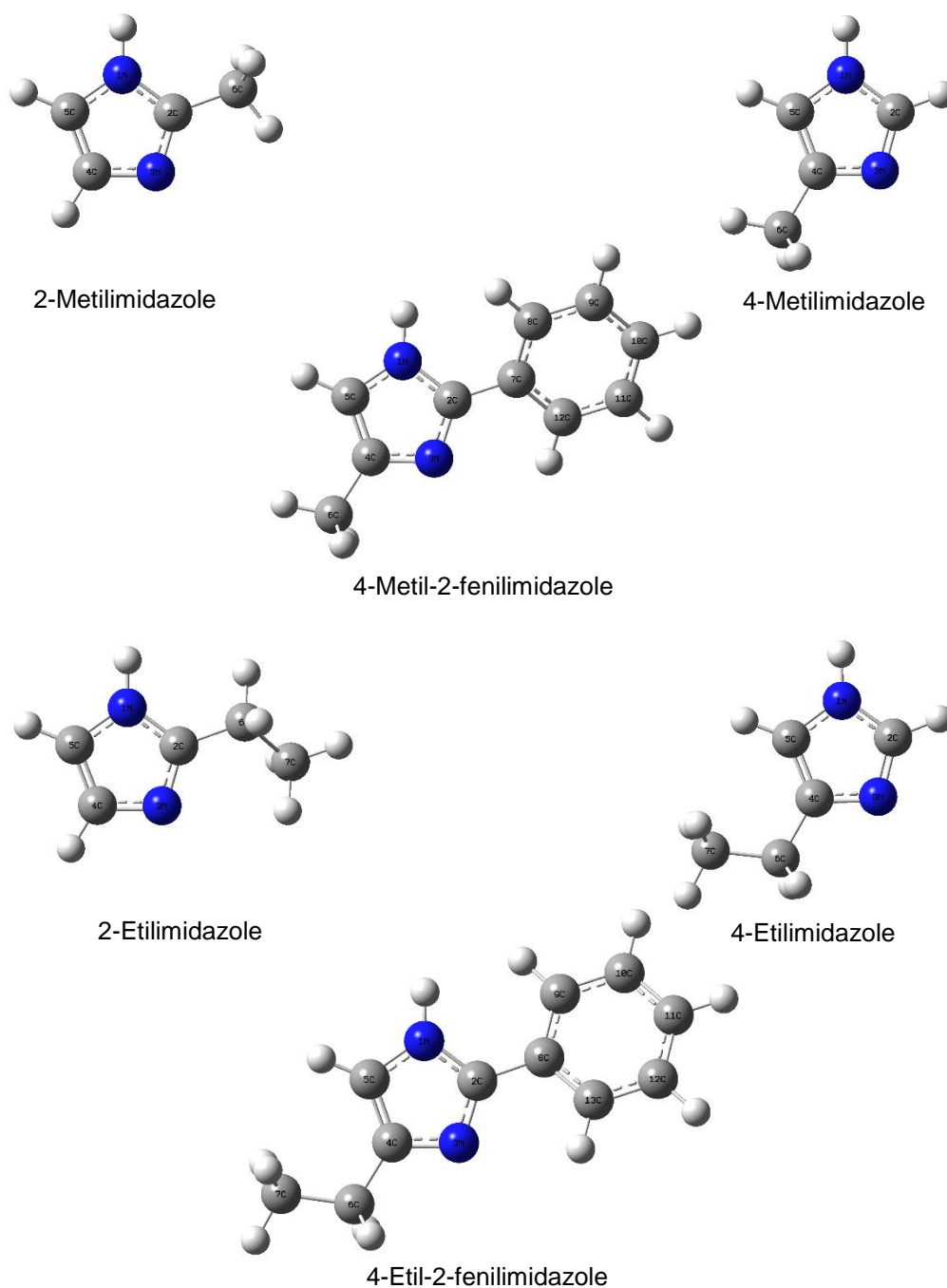


Figura 4.15. Geometrias otimizadas do 2-metilimidazole, 4-metilimidazole, 2-etilimidazole, 4-etilimidazole, 4-metil-2-fenilimidazole e 4-etil-2-fenilimidazole.

4.2.1.2. Determinação da entalpia molar de sublimação padrão do 4-metilimidazole

O 4-metilimidazole foi estudado recorrendo à técnica de microcalorimetria Calvet.

- Constante de calibração

As experiências de calibração foram efetuadas à temperatura de 355.4 K, tendo a constante de calibração do calorímetro o valor $k = (1.0509 \pm 0.0040)$ determinada com naftaleno (valores disponíveis na tabela A1.2. em anexo).

- Expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso

As expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso, utilizadas no cálculo do termo de correção $\Delta_{298.15\text{ K}}^T H_m^0$, para o naftaleno (4.23) e para o 4-metilimidazole (4.24), foram calculadas a partir dos valores das respectivas capacidades caloríficas no estado gasoso, (tabela A2., em anexo), determinados por HF/6-31G(d) [4].

naftaleno

$$\frac{C_{p,m}^0}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = -2.236 \times 10^{-7} (T/\text{K})^3 - 3.449 \times 10^{-5} (T/\text{K})^2 + 5.685 \times 10^{-1} (T/\text{K}) - 2.599 \times 10^1 \quad (4.23)$$

4-metilimidazole

$$\frac{C_{p,m}^0}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = -2.958 \times 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 2.309 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 2.125 \times 10^{-1} (T/\text{K}) + 1.611 \times 10^1 \quad (4.24)$$

Na tabela 4.76. são apresentados os resultados experimentais obtidos no estudo da sublimação do 4-metilimidazole, recorrendo à microcalorimetria Calvet, e o respetivo valor médio da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15\text{ K}$.

Tabela 4.76. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$, do 4-metilimidazole, a $T = 298.15\text{ K}$.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{g,T} H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{298.15\text{ K}}^T H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0(298.15\text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----------------------|----------------------|--|--|---|
| 1 | 4.365 | 355.6 | 93.92 | 5.723 | 88.20 |
| 2 | 4.316 | 355.5 | 93.00 | 5.726 | 87.28 |
| 3 | 4.363 | 355.5 | 93.77 | 5.726 | 88.04 |
| 4 | 3.648 | 355.5 | 93.17 | 5.728 | 87.44 |
| 5 | 4.276 | 355.6 | 93.03 | 5.741 | 87.29 |
| 6 | 3.794 | 355.5 | 92.11 | 5.731 | 86.38 |
| $\langle \Delta_{\text{cr}}^g H_m^0(298.15\text{ K}) \rangle = (87.4 \pm 0.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | | |

4.2.1.3. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Nas tabelas 4.77. a 4.82. são apresentadas as reações de trabalho utilizadas na determinação computacional, recorrendo ao método G3(MP2), dos valores da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, respetivamente, do 2-metilimidazole, 2-etilimidazole, 4-metilimidazole, 4-etilimidazole, 4-metil-2-fenilimidazole e 4-etil-2-fenilimidazole. Em cada uma destas tabelas é apresentado o valor médio da entalpia de molar formação padrão calculada e o correspondente valor do desvio padrão da média.

Em anexo, na tabela A3., encontram-se os valores das entalpias calculadas pelo método G3(MP2) para estes compostos, para os átomos e moléculas auxiliares envolvidas nas reações de trabalho, bem como os respetivos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298.15 K.

Tabela 4.77. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2-metilimidazole, a $T = 298.15$ K.

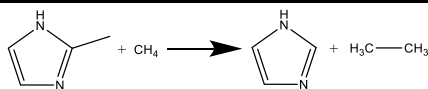
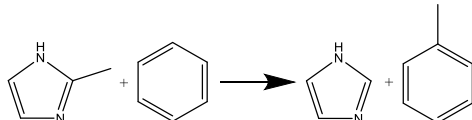
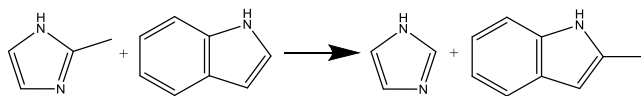
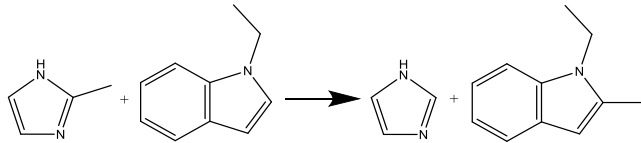
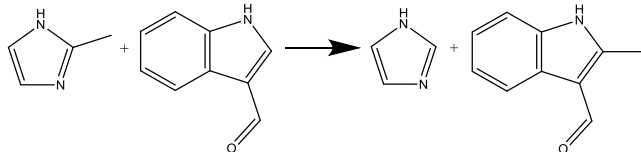
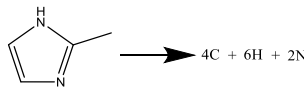
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | 33.3 | 90.4 |
|  | (2) | 10.0 | 90.1 |
|  | (3) | 2.7 | 92.3 |
|  | (4) | 2.9 | 84.7 |
|  | (5) | 2.1 | 83.2 |
|  | (6) | 5024.5 | 95.5 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 6. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (88.1 \pm 1.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.78. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2-etilimidazole, a $T = 298.15$ K.

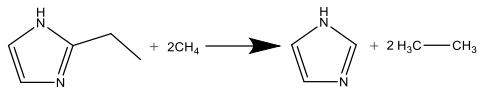
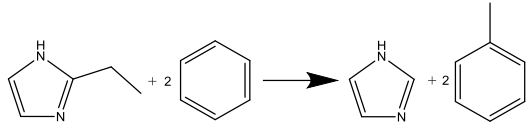
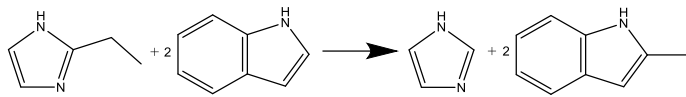
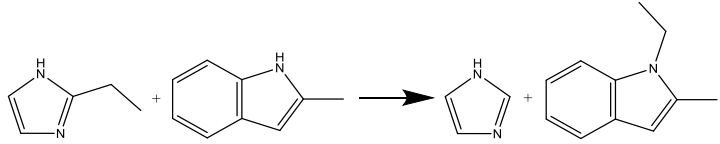
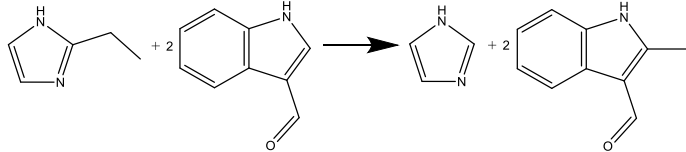
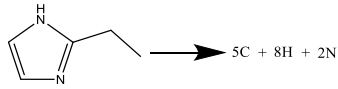
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | 44.4 | 70.1 |
|  | (2) | -2.0 | 69.3 |
|  | (3) | -16.7 | 73.8 |
|  | (4) | 23.4 | 62.1 |
|  | (5) | -17.9 | 55.6 |
|  | (6) | 6197.5 | 75.3 |
| *Valor médio calculado excluindo as reações 5 e 6. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (68.8 \pm 2.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.79. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4-metilimidazole, a $T = 298.15$ K.

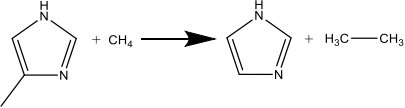
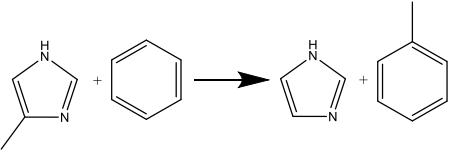
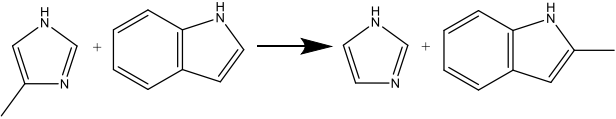
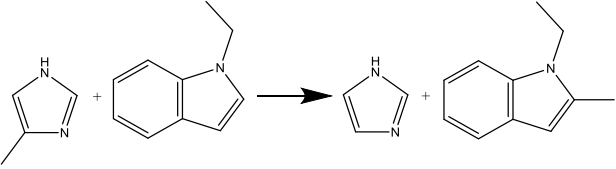
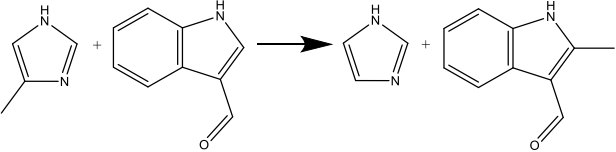
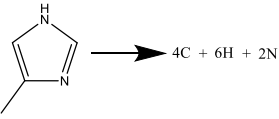
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | 29.5 | 94.2 |
|  | (2) | 6.3 | 93.8 |
|  | (3) | -1.1 | 96.1 |
|  | (4) | -0.9 | 88.5 |
|  | (5) | -1.7 | 87.0 |
|  | (6) | 5020.8 | 99.3 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 6. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (91.9 \pm 1.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.80. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4-etilimidazole, a $T = 298.15$ K.

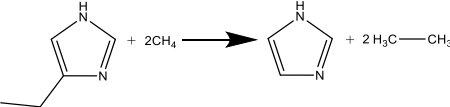
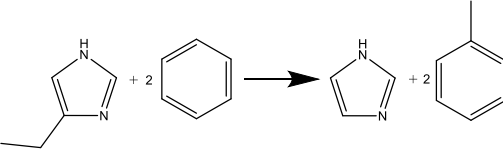
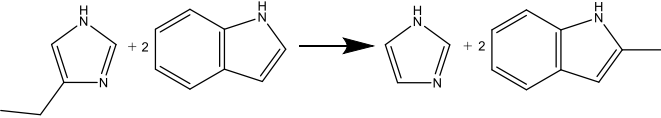
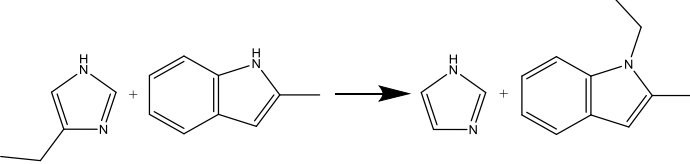
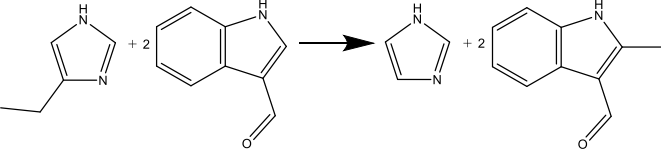
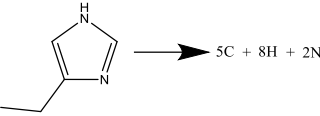
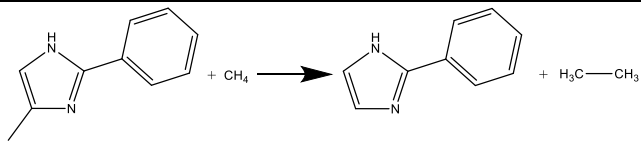
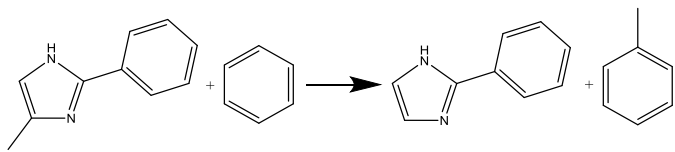
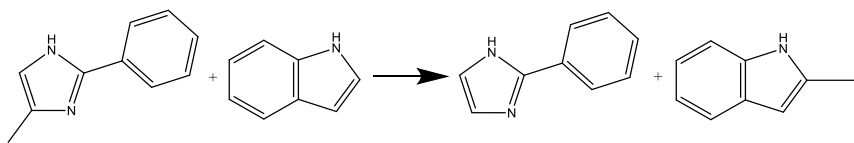
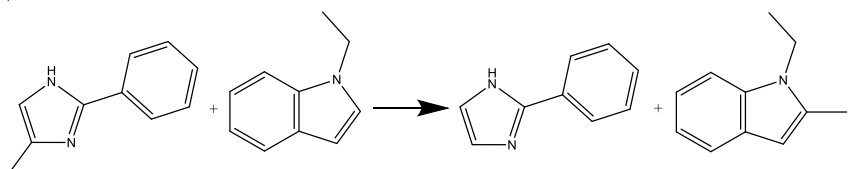
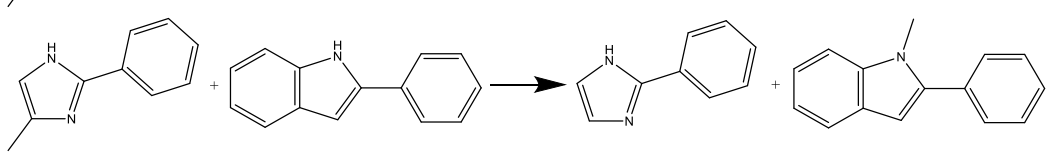
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | 40.9 | 73.6 |
|  | (2) | -5.5 | 72.8 |
|  | (3) | -20.2 | 77.3 |
|  | (4) | 19.9 | 65.6 |
|  | (5) | -21.4 | 59.1 |
|  | (6) | 6194.0 | 78.8 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 5. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (73.6 \pm 2.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.81. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4-metil-2-fenilimidazole, a $T = 298.15 \text{ K}$.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | 30.3 | 183.7 |
|  | (2) | 7.1 | 183.3 |
|  | (3) | -0.3 | 178.0 |
|  | (4) | -0.1 | 178.0 |
|  | (5) | 34.3 | 176.5 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.81. (continuação)

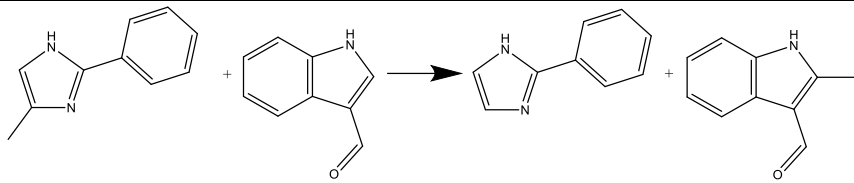
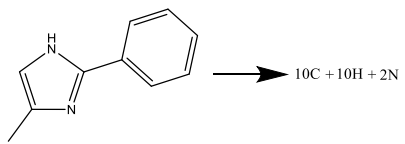
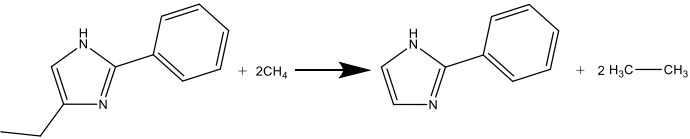
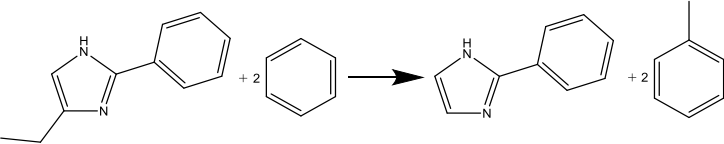
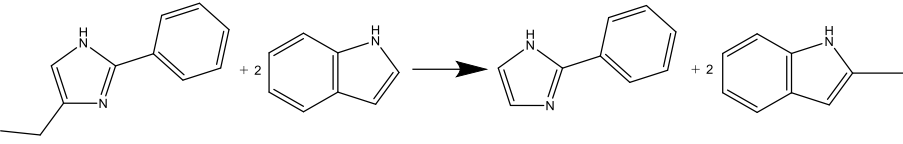
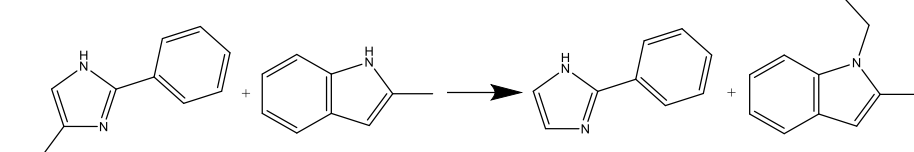
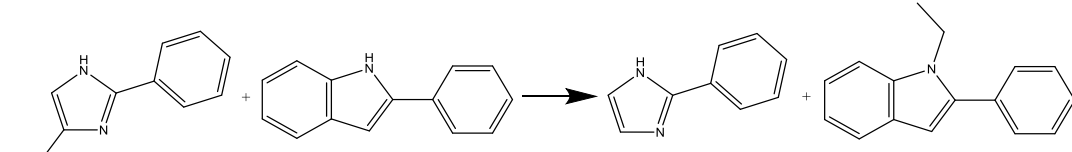
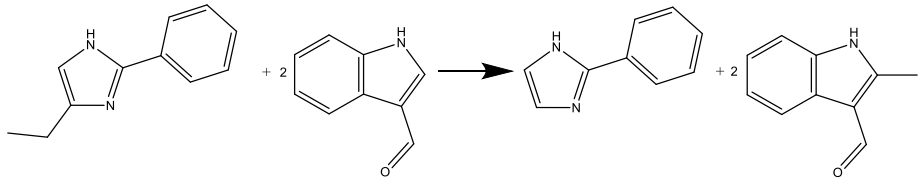
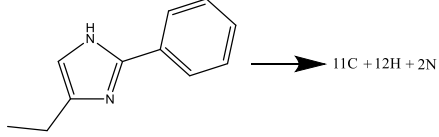
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (6) | -0.9 | 176.5 |
|  | (7) | 10113.3 | 178.8 |
| $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(\text{G3}(\text{MP2}))} = (179.3 \pm 1.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | |

Tabela 4.82. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4-etil-2-fenilimidazole, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|--|-----|---|---|
|  | (1) | 41.9 | 162.9 |
|  | (2) | -4.6 | 162.2 |
|  | (3) | -19.3 | 166.7 |
|  | (4) | 20.8 | 155.0 |
|  | (5) | 25.1 | 158.9 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.82. (continuação)

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|--|---|
|  | (6) | -20.5 | 148.5 |
|  | (7) | 11286.7 | 158.1 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 6. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (160.6 \pm 1.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

4.2.2. Cianoimidazoles e dicianoimidazoles

No que concerne a este grupo de compostos, foi somente estudado experimentalmente o 4,5-dicianoimidazole, devido aos restantes terem um preço elevado, um grau de pureza muito baixo ou nem sequer estarem disponíveis comercialmente. Foi apenas determinada a entalpia molar de formação padrão, no estado condensado porque a entalpia molar de sublimação padrão já tinha sido determinada por outros autores ^[17], tal como foi referido na secção 1.2.2. Para complementar o estudo experimental foram estimadas, recorrendo a métodos computacionais, as entalpias molares de formação padrão dos seguintes compostos: 2-cianoimidazole, 4-cianoimidazole, 5-cianoimidazole, 2,4-dicianoimidazole e 2,5-dicianoimidazole. Neste caso, foram utilizados os métodos G3 e B3LYP para verificar a fiabilidade destes nas estimativas efetuadas.

4.2.2.1. Conformações mais estáveis

Na figura 4.15. estão representadas as geometrias otimizadas pelo método MP2(FU)/6-31G(d) dos seguintes compostos: 2-metilimidazole, 2-etilimidazole, 4-metilimidazole, 4-etilimidazole, 4-metil-2-fenilimidazole e 4-etil-2-fenilimidazole.

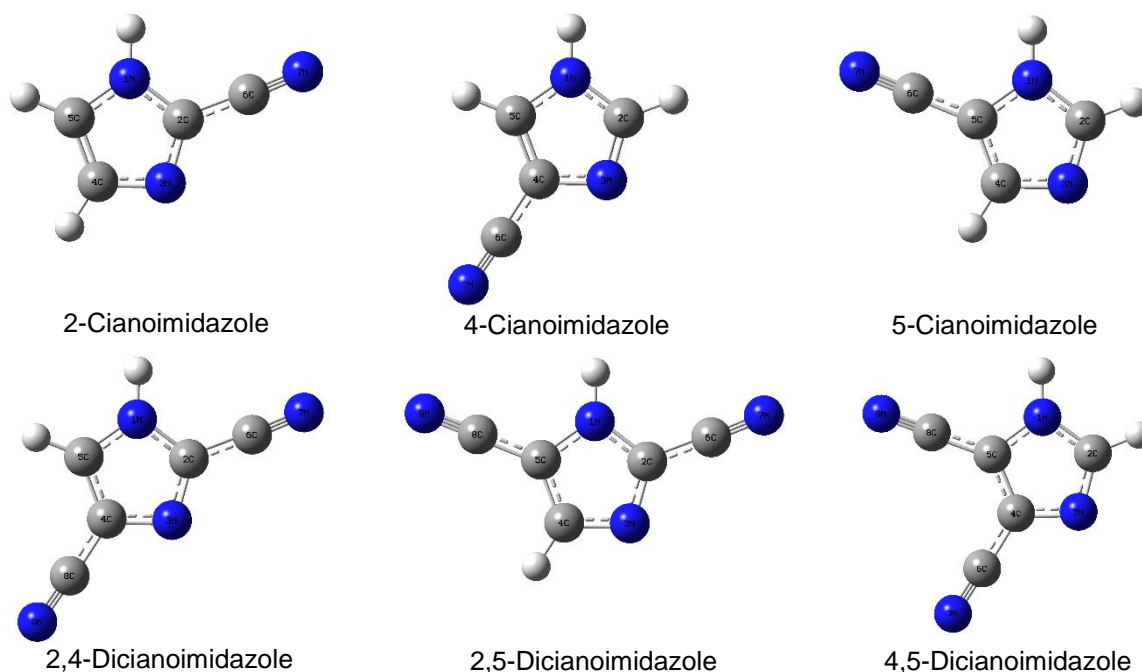
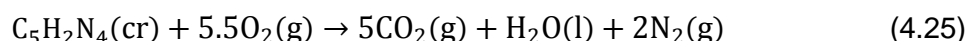


Figura 4.16. Geometrias otimizadas do 2-cianoimidazole, 4-cianoimidazole, 5-cianoimidazole, 2,4-dicianoimidazole, 2,5-dicianoimidazole e 4,5-dicianoimidazole.

4.2.2.2. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado

Na tabela 4.83. são apresentados os resultados dos diversos ensaios de combustão, do 4,5-dicianoimidazole, bem como o valor médio da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), à temperatura de 298.15 K.

- A equação que traduz a reação de combustão do 4,5-dicianoimidazole ($C_5H_2N_4$) é expressa em (4.25).



Na tabela 4.84. estão registados os valores da energia molar de combustão padrão, bem como as entalpias molares de combustão e de formação padrão, no estado condensado, do 4,5-dicianoimidazole.

Tabela 4.84. Energia molar de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), $\Delta_c U_m^0(cr)$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(cr)$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(cr)$, no estado condensado, a $T = 298.15$ K, para o 4,5-dicianoimidazole.

| Composto | $\frac{\Delta_c U_m^0(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_c H_m^0(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|---------------------------|--|--|--|
| 4,5-Dicianoimidazole (cr) | -2562.8 ± 0.9 | -2559.1 ± 0.9 | 305.7 ± 1.1 |

4.2.2.3. Desvios químicos independentes: breve comentário

Os cálculos relativos aos desvios químicos independentes (tabela 4.85) foram realizados por outro investigador ^[18].

No cálculo dos desvios químicos independentes, foi utilizado o procedimento GIAO (Gauge Independent Atomic Orbital) ^[19-22] e as funções de onda RHF/6-311G(*d,p*) nas geometrias otimizadas utilizando o método B3LYP/6-31G(*d*).

Tabela 4.85. Desvios químicos independentes: componentes isotrópicas e fora do plano, em p.p.m., para o imidazole, 2-cianoimidazole, 4-cianoimidazole, 5-cianoimidazole, 2,4-dicianoimidazole, 2,5-dicianoimidazole e 4,5-dicianoimidazole.

| Composto | $\sigma_{\text{iso}}(0)$ | $\sigma_{\text{iso}}(1.0)$ | $\sigma_{\text{zz}}(0)$ | $\sigma_{\text{zz}}(1.0)$ |
|----------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Imidazole | -14.8 | -13.5 | -11.4 | -32.4 |
| 2-Cianoimidazole | -15.6 | -13.9 | -12.0 | -32.6 |
| 4-Cianoimidazole | -15.3 | -12.9 | -11.5 | -31.1 |
| 5-Cianoimidazole | -15.0 | -11.7 | -11.5 | -31.0 |
| 2,4-Dicianoimidazole | -16.2 | -12.4 | -12.0 | -31.1 |
| 2,5-Dicianoimidazole | -16.0 | -12.3 | -12.0 | -31.2 |
| 4,5-Dicianoimidazole | -15.8 | -11.1 | -11.7 | -30.2 |

4.2.2.4. Determinação da composição conformacional

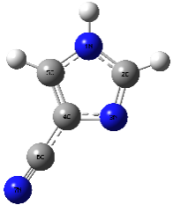
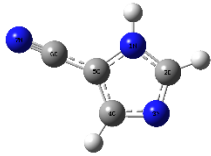
Os detalhes da análise conformacional realizada, as entalpias e as entropias padrão absolutas, obtidas pelo método G3, e as correspondentes entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão, a $T = 298.15$ K, bem como a composição conformacional, em fase gasosa, dos pares de tautómeros 4- e 5-cianoimidazole, e 2,4- e 2,5-dicianoimidazole, encontram-se nas tabelas 4.86. e 4.87., respetivamente.

4.2.2.5. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Nas tabelas 4.88. a 4.93. são apresentadas as reações de trabalho utilizadas na determinação computacional, recorrendo aos métodos B3LYP e G3, dos valores da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, respetivamente, 2-cianoimidazole, 4-cianoimidazole, 5-cianoimidazole, 2,4-dicianoimidazole, 2,5-dicianoimidazole e 4,5-dicianoimidazole. Em cada uma destas tabelas é apresentado o valor médio da entalpia de molar formação padrão calculada e o correspondente valor do desvio padrão da média.

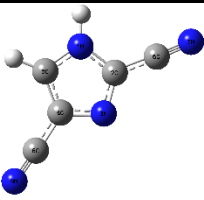
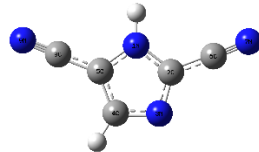
Em anexo, na tabela A3., encontram-se os valores das entalpias calculadas pelos métodos B3LYP e G3 para estes compostos, para os átomos e moléculas auxiliares envolvidas nas reações de trabalho, bem como os respetivos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298.15 K.

Tabela 4.86. Entalpias, $H_{298.15\text{ K}}^0$, e entropias, $S_{298.15\text{ K}}^0$, padrão absolutas obtidas com o método G3 para o 4- e 5-cianoimidazole, e as correspondentes entalpias, $\Delta_f H_m^0(\text{g})$, entropias, $\Delta_f S_m^0(\text{g})$, e energias Gibbs, $\Delta_f G_m^0(\text{g})$, molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15\text{ K}$, e a respetiva composição conformacional, χ_i .

| Estrutura | $\frac{H_{298.15\text{ K}}^0}{\text{a. u.}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{g})^a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{S_{298.15\text{ K}}^0{}^b}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f S_m^0(\text{g})^c}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f G_m^0(\text{g})^d}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | χ_i^e |
|---|--|--|--|---|--|------------|
|  | -318.260946 | 269.0 | 313.54 | -192.85 | 326.5 | 0.7248 |
|  | -318.259918 | 271.7 | 314.53 | -191.86 | 328.9 | 0.2752 |

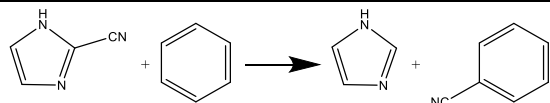
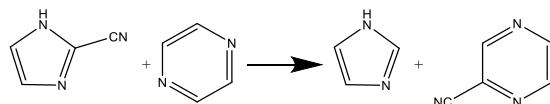
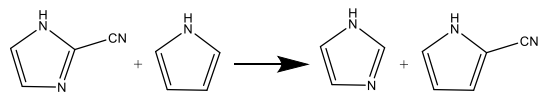
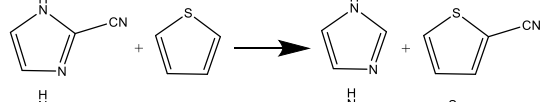
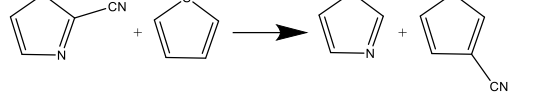
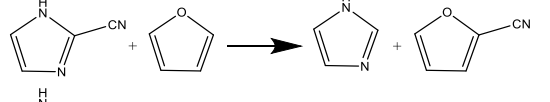
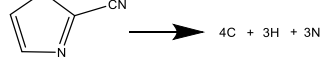
^aValor estimado através de várias reações de trabalho; ^bObtido usando o método G3 com um fator de escala 0.8929; ^cCalculado através de $\Delta_f S_m^0(\text{g}) = S_{298.15\text{ K}}^0(\text{conformero } i) - \sum S_{298.15\text{ K}}^0(\text{elementos})$, considerando seguintes valores para a entropia molar de formação padrão absoluta, a 298.15 K, $S_{298.15\text{ K}}^0(\text{H}_2, \text{g}) = 130.680\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_{298.15\text{ K}}^0(\text{C, grafite}) = 5.740\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $S_{298.15\text{ K}}^0(\text{N}_2, \text{g}) = 191.609\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ [23]; ^dCalculado a partir de $\Delta_f G_m^0(\text{g}) = \Delta_f H_m^0(\text{g}) - T\Delta_f S_m^0(\text{g})$; ^eCalculado a partir de $\chi_i = \frac{e^{-[\Delta_f G_m^0(\text{g})/RT]}}{\sum_i^n e^{-[\Delta_f G_m^0(\text{g})/RT]}}$.

Tabela 4.87. Entalpias, $H_{298.15\text{ K}}^{\circ}$, e entropias, $S_{298.15\text{ K}}^{\circ}$, padrão absolutas obtidas com o método G3 para o 2,4- e 2,5-dicianoimidazole, e as correspondentes entalpias, $\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})$, entropias, $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$, e energias Gibbs, $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})$, molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15\text{ K}$, e a respetiva composição conformacional, χ_i .

| Estrutura | $\frac{H_{298.15\text{ K}}^{\circ}}{\text{a. u.}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^{\circ}(\text{g})^a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{S_{298.15\text{ K}}^{\circ}{}^b}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})^c}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})^d}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | χ_i^e |
|---|--|--|--|---|--|------------|
|  | -410.460115 | 425.8 | 354.12 | -188.48 | 482.0 | 0.7976 |
|  | -410.458721 | 429.5 | 355.17 | -187.43 | 485.4 | 0.2024 |

^aValor estimado através de várias reações de trabalho; ^bObtido usando o método G3 com um fator de escala 0.8929; ^cCalculado através de $\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g}) = S_{298.15\text{ K}}^{\circ}(\text{conformero } i) - \sum S_{298.15\text{ K}}^{\circ}(\text{elementos})$, considerando seguintes valores para a entropia molar de formação padrão absoluta, a 298.15 K, $S_{298.15\text{ K}}^{\circ}(\text{H}_2, \text{g}) = 130.680\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_{298.15\text{ K}}^{\circ}(\text{C, grafite}) = 5.740\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $S_{298.15\text{ K}}^{\circ}(\text{N}_2, \text{g}) = 191.609\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ [23]; ^dCalculado a partir de $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g}) = \Delta_f H_m^{\circ}(\text{g}) - T\Delta_f S_m^{\circ}(\text{g})$; ^eCalculado a partir de $\chi_i = \frac{e^{-[\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})/RT]}}{\sum_i^n e^{-[\Delta_f G_m^{\circ}(\text{g})/RT]}}$.

Tabela 4.88. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2-cianoimidazole, a $T = 298.15$ K.

| Reação | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | |
|---|---|-------|---|-------|-------|
| | B3LYP | G3 | B3LYP | G3 | |
|  | (1) | −9.3 | −13.0 | 278.0 | 281.7 |
|  | (2) | 7.7 | 3.8 | 285.9 | 289.8 |
|  | (3) | −16.7 | −16.2 | 279.2 | 278.7 |
|  | (4) | −6.5 | −7.2 | 272.4 | 273.1 |
|  | (5) | −9.2 | −11.5 | 275.7 | 278.0 |
|  | (6) | −4.4 | −3.9 | 278.9 | 278.4 |
|  | (7) | — | 3.8 | — | 289.8 |

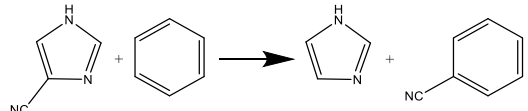
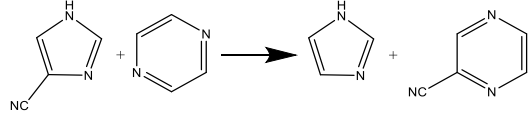
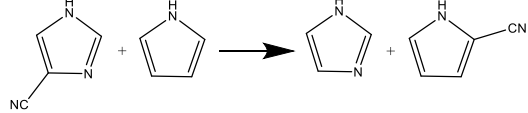
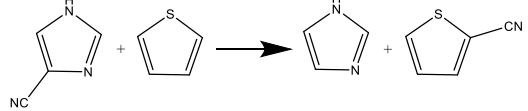
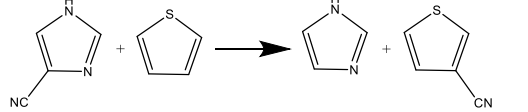
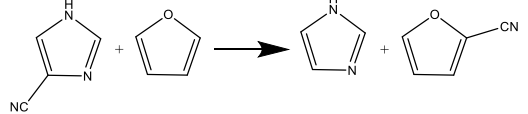
^aValor médio calculado excluindo a reação 4.

$$\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(B3LYP)} = (279.5 \pm 1.7)^a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

^bValor médio calculado excluindo as reações 2 e 4.

$$\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3)} = (279.8 \pm 0.9)^b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela 4.89. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4-cianoimidazole, a $T = 298.15$ K.

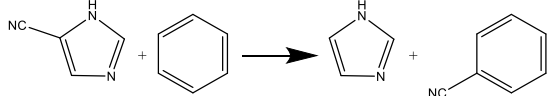
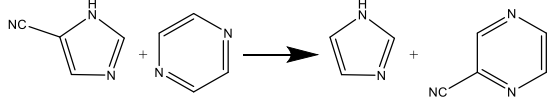
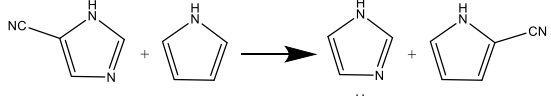
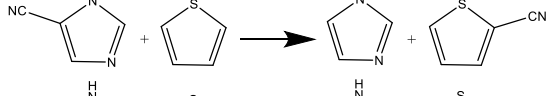
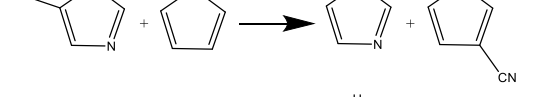
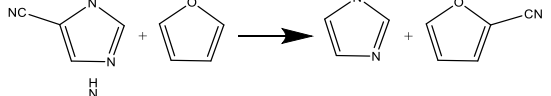
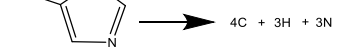
| Reação | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | | |
|---|---|------|---|-------|-------|
| | B3LYP | G3 | B3LYP | G3 | |
|  | (1) | 0.2 | -2.2 | 268.5 | 270.9 |
|  | (2) | 17.1 | 14.6 | 276.5 | 279.0 |
|  | (3) | -7.2 | -5.4 | 269.7 | 267.9 |
|  | (4) | 3.0 | 3.6 | 262.9 | 262.3 |
|  | (5) | 0.3 | -0.7 | 266.2 | 267.2 |
|  | (6) | 5.1 | 6.9 | 269.4 | 267.6 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.89. (continuação)

| Reação | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | |
|--|---|---|---|-------|
| | B3LYP | G3 | B3LYP | G3 |
|  (7) | — | 4667.2 | — | 271.5 |
| ^a Valor médio calculado excluindo a reação 4. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(\text{B3LYP})} = (267.3 \pm 1.3)^a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | |
| ^b Valor médio calculado excluindo as reações 2 e 4. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(\text{G3})} = (269.0 \pm 0.9)^b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | |

Tabela 4.90. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 5-cianoimidazole, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | |
|---|-----|---|--------|---|-------|
| | | B3LYP | G3 | B3LYP | G3 |
|  | (1) | -0.8 | -4.9 | 269.5 | 273.6 |
|  | (2) | 16.2 | 11.9 | 277.4 | 281.7 |
|  | (3) | -8.1 | -8.1 | 270.6 | 270.6 |
|  | (4) | 2.1 | 0.9 | 263.8 | 265.0 |
|  | (5) | -0.7 | -3.4 | 267.2 | 269.9 |
|  | (6) | 4.2 | 4.2 | 270.3 | 270.3 |
|  | (7) | — | 4664.5 | — | 274.2 |

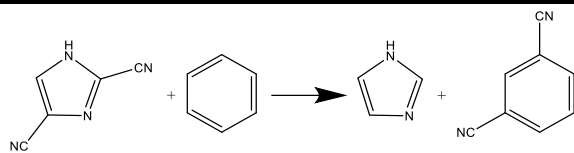
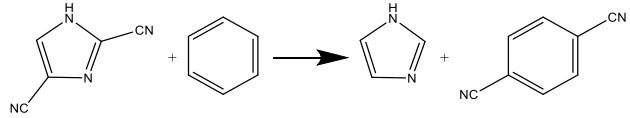
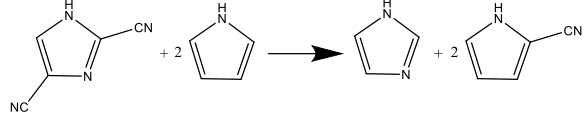
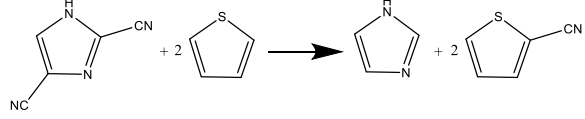
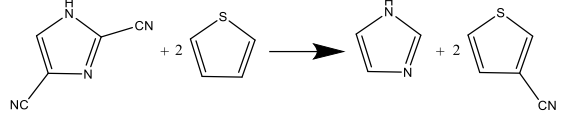
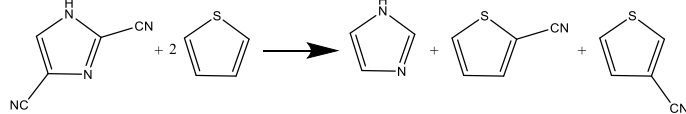
^aValor médio calculado excluindo a reação 4.

$$\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(B3LYP)} = (268.3 \pm 1.3)^a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

^bValor médio calculado excluindo as reações 2 e 4.

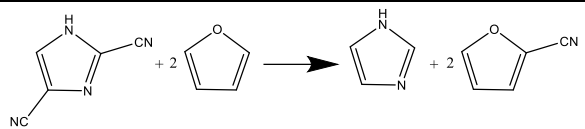
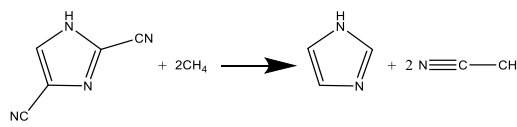
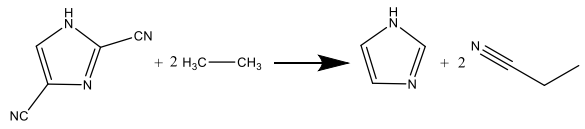
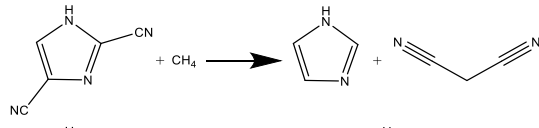
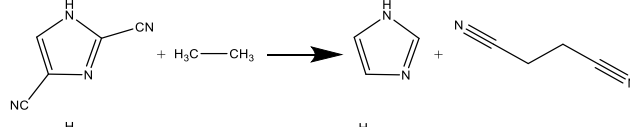
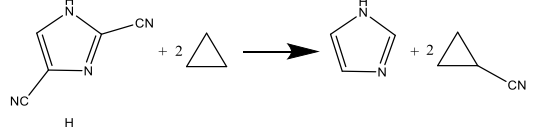
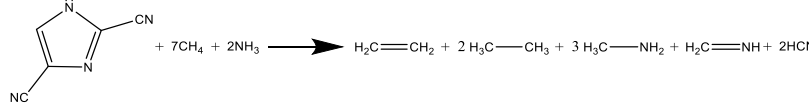
$$\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3)} = (271.7 \pm 0.9)^b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela 4.91. Reações de trabalho e respectivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2,4-dicianoimidazole, a $T = 298.15$ K.

| Reação | $\frac{\Delta_r H_m^o(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | | $\frac{\Delta_f H_m^o(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | | |
|---|---|-------|---|-------|-------|
| | B3LYP | G3 | B3LYP | G3 | |
|  | (1) | -10.7 | -16.1 | 423.4 | 428.8 |
|  | (2) | -12.3 | -17.0 | 419.4 | 424.1 |
|  | (3) | -37.4 | -33.5 | 429.5 | 425.6 |
|  | (4) | -17.0 | -15.5 | 415.9 | 414.4 |
|  | (5) | -22.4 | -24.2 | 422.5 | 424.3 |
|  | (6) | -10.7 | -19.8 | 423.4 | 428.8 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.91. (continuação)

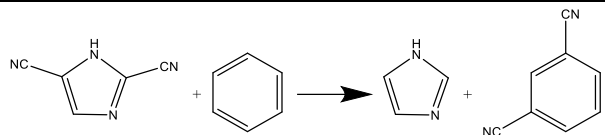
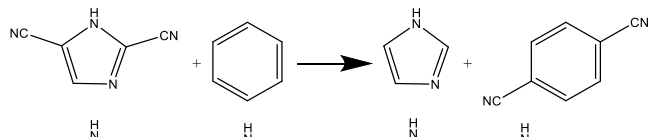
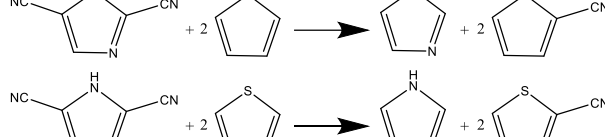
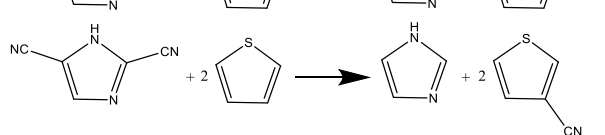
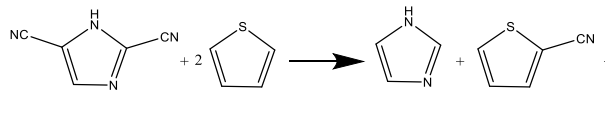
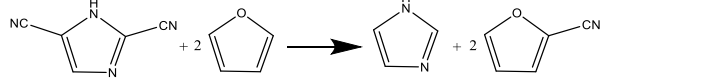
| Reação | $\frac{\Delta_r H_m^o(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | $\frac{\Delta_f H_m^o(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | |
|---|---|-------|---|-------|-------|
| | B3LYP | G3 | B3LYP | G3 | |
|  | (7) | -12.3 | -8.9 | 419.4 | 424.1 |
|  | (8) | -5.6 | -11.7 | 417.0 | 410.9 |
|  | (9) | 5.7 | 7.5 | 409.5 | 411.3 |
|  | (10) | -44.2 | -44.2 | 429.8 | 429.8 |
|  | (11) | -9.8 | -6.6 | 416.8 | 420.0 |
|  | (12) | 22.5 | 23.6 | 420.2 | 421.3 |
|  | (13) | 363.1 | 367.2 | 424.9 | 420.9 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.91. (continuação)

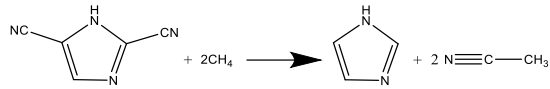
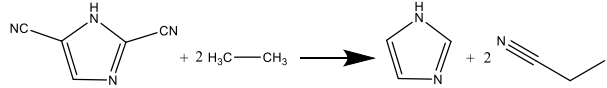
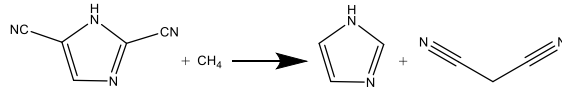
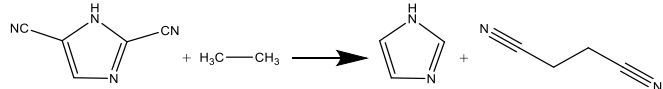
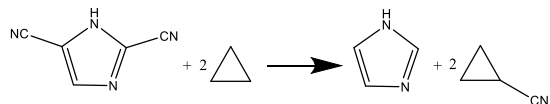
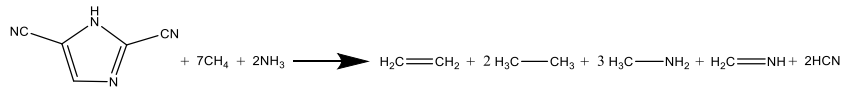
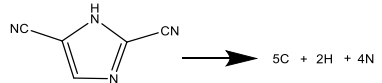
| Reação | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | |
|---|---|--|---|----|
| | B3LYP | G3 | B3LYP | G3 |
|  | (14) | — | 5482.4 | — |
| ^a Valor médio calculado excluindo as reações 4,6,8,9,11 e 13. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(B3LYP)} = (425.5 \pm 1.5)^a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | |
| ^b Valor médio calculado excluindo as reações 2,4,6,8,9 e 11. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3)} = (425.8 \pm 1.0)^b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | |

Tabela 4.92. Reações de trabalho e respectivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2,5-dicianoimidazole, a $T = 298.15$ K.

| Reação | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | | |
|---|---|-------|---|-------|-------|
| | B3LYP | G3 | B3LYP | G3 | |
|  | (1) | -12.7 | -19.8 | 425.4 | 432.5 |
|  | (2) | -14.4 | -20.7 | 421.5 | 427.8 |
|  | (3) | -39.4 | -37.2 | 431.5 | 429.3 |
|  | (4) | -19.0 | -19.1 | 417.9 | 418.0 |
|  | (5) | -24.5 | -27.9 | 424.6 | 428.0 |
|  | (6) | -12.7 | -19.8 | 425.4 | 432.5 |
| | (7) | -14.4 | -20.7 | 421.5 | 427.8 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.92. (continuação)

| Reação | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | |
|---|---|-------|---|-------|-------|
| | B3LYP | G3 | B3LYP | G3 | |
|  | (8) | −3.6 | −8.1 | 419.0 | 414.5 |
|  | (9) | 7.7 | 11.2 | 411.5 | 415.0 |
|  | (10) | −42.2 | −40.5 | 431.8 | 433.5 |
|  | (11) | −7.7 | −3.0 | 418.9 | 423.6 |
|  | (12) | 24.5 | 27.2 | 422.2 | 424.9 |
|  | (13) | 361.1 | 363.5 | 426.9 | 424.5 |
|  | (14) | — | 5478.7 | — | 431.4 |

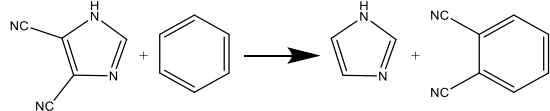
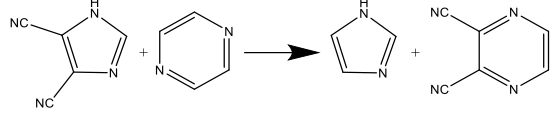
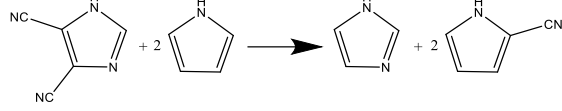
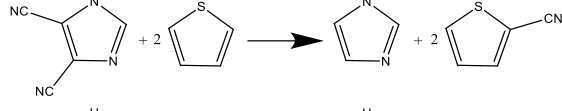
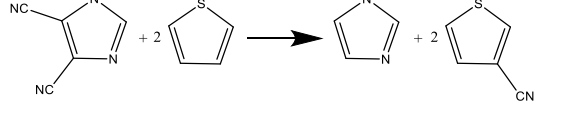
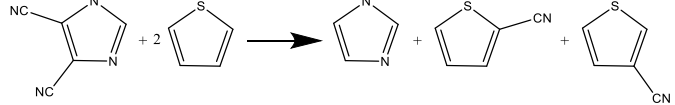
^aValor médio calculado excluindo as reações 4,6,8,9,11 e 12.

$$\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(B3LYP)} = (427.5 \pm 1.5)^a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

^bValor médio calculado excluindo as reações 4,6,8,9,11 e 13.

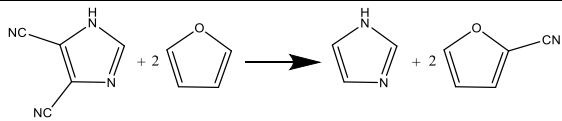
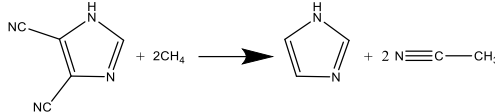
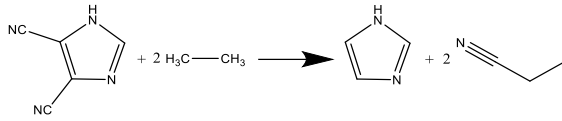
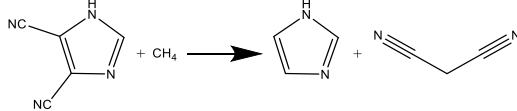
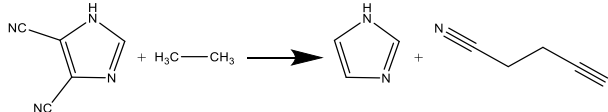
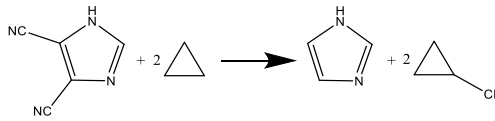
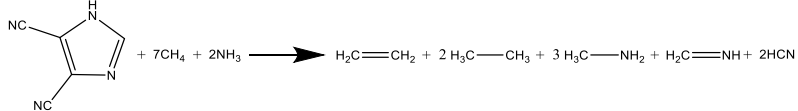
$$\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3)} = (429.5 \pm 1.0)^b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela 4.93. Reações de trabalho e respectivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4,5-dicianoimidazole, a $T = 298.15$ K.

| Reação | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | |
|---|---|-------|---|-------|-------|
| | B3LYP | G3 | B3LYP | G3 | |
|  | (1) | −0.02 | −6.3 | 417.5 | 423.8 |
|  | (2) | 30.90 | 24.6 | 417.5 | 423.8 |
|  | (3) | −34.2 | −30.0 | 426.3 | 422.1 |
|  | (4) | −13.8 | −12.0 | 412.7 | 410.9 |
|  | (5) | −19.3 | −20.7 | 419.4 | 420.8 |
|  | (6) | −16.6 | −20.7 | 416.1 | 420.8 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.93. (continuação)

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | |
|---|------|---|-------|---|-------|
| | | B3LYP | G3 | B3LYP | G3 |
|  | (7) | -9.6 | -16.4 | 425.7 | 415.9 |
|  | (8) | -8.7 | -15.2 | 413.8 | 407.4 |
|  | (9) | 2.5 | 4.1 | 406.3 | 407.9 |
|  | (10) | -47.4 | -47.6 | 426.6 | 426.4 |
|  | (11) | -12.9 | -15.2 | 413.7 | 416.5 |
|  | (12) | 19.3 | 4.1 | 417.0 | 411.8 |
|  | (13) | 366.3 | 370.6 | 421.7 | 417.4 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.93. (continuação)

| Reação | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | |
|---|---|--|---|----|
| | B3LYP | G3 | B3LYP | G3 |
|  | (14) | — | 5485.8 | — |
| ^a Valor médio calculado excluindo as reações 4,6,8,9 e 11. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(B3LYP)} = (421.1 \pm 1.4)^a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | |
| ^b Valor médio calculado excluindo as reações 4,7,8,9,11 e 12. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3)} = (422.5 \pm 1.4)^b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | |

4.2.3. Nitroimidazoles

Relativamente aos nitroimidazoles as entalpias molares de formação padrão do 2-, 4- e 5-nitroimidazole, no estado gasoso, foram estimadas computacionalmente, usando o método G3. Apenas se procedeu ao estudo experimental do 4-nitroimidazole, sendo a entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, calculada a partir dos resultados obtidos por calorimetria de combustão em bomba estática ($\Delta_f H_m^0(\text{cr})$) e por microcalorimetria Calvet ($\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$).

4.2.3.1. Conformações mais estáveis

Na figura 4.17. estão representadas as geometrias otimizadas pelo método MP2(FU)/6-31G(d) dos seguintes compostos: 2-nitroimidazole, 4-nitroimidazole e 5-nitroimidazole.

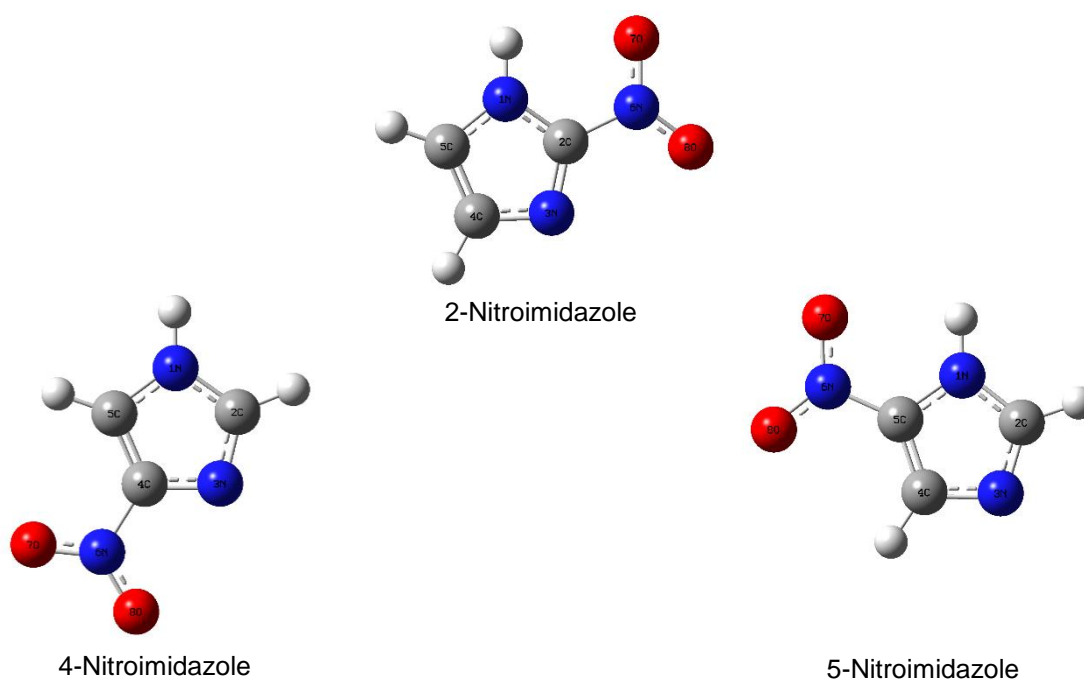


Figura 4.17. Geometrias otimizadas do 2-nitroimidazole, 4-nitroimidazole e 5-nitroimidazole.

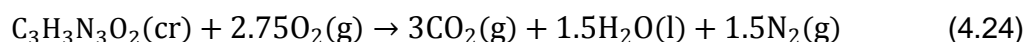
4.2.3.2. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado

Na tabela 4.94. são apresentados os resultados dos diversos ensaios de combustão, do 4-nitroimidazole, o valor médio da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa), à temperatura de 298.15 K assim como valor médio da percentagem das recolhas de dióxido de carbono.

Tabela 4.94. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do 4-nitroimidazole, a $T = 298.15$ K.

[illegible]

- A equação que traduz a reação de combustão do 4-nitroimidazole ($C_3H_3N_3O_2$) é expressa em (4.24).



- Auxiliar de combustão

Nas experiências de combustão foi usado o *n*-hexadecano como auxiliar de combustão, com energia mássica de combustão padrão de $\Delta_c u^0 = - (47136.7 \pm 2.3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ [10].

Na tabela 4.95. estão registados os valores da energia molar de combustão padrão, bem como as entalpias molares de combustão e de formação padrão, no estado condensado, do 4-nitroimidazole.

Tabela 4.95. Energia molar de combustão padrão ($p^0 = 0.1 \text{ MPa}$), $\Delta_c U_m^0(cr)$, entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^0(cr)$, e entalpia molar de formação padrão, $\Delta_f H_m^0(cr)$, no estado condensado, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o 4-nitroimidazole.

| Composto | $\frac{\Delta_c U_m^0(cr)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_c H_m^0(cr)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(cr)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|-----------------------|--|--|--|
| 4-Nitroimidazole (cr) | -1607.6 ± 0.9 | -1603.3 ± 0.9 | -6.0 ± 1.0 |

4.2.3.3. Determinação da entalpia molar de sublimação padrão

- Constante de calibração

As experiências de calibração foram efetuadas à temperatura de 487.6 K, tendo a constante de calibração do calorímetro o valor $k = (1.0486 \pm 0.0105)$ determinada com antraceno (valores disponíveis na tabela A1.7. em anexo).

- Expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso

As expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso, utilizadas no cálculo do termo de correção $\Delta_{298.15 \text{ K}}^T H_m^0$, para o antraceno (4.27) e para o 4-nitroimidazole (4.28), foram calculadas a partir dos valores das capacidades caloríficas no estado gasoso, (tabela A2., em anexo), determinados por HF/6-31G(d) [4].

antraceno

$$\frac{C_{p,m}^o}{J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}} = -2.340 \times 10^{-7} (T/K)^3 + 1.550 \times 10^{-4} (T/K)^2 + 8.210 \times 10^{-1} (T/K) - 3.849 \times 10^1 \quad (4.27)$$

4-nitroimidazole

$$\frac{C_{p,m}^o}{J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}} = -1.769 \times 10^{-7} (T/K)^3 + 3.198 \times 10^{-4} (T/K)^2 + 3.030 \times 10^{-1} (T/K) + 1.160 \times 10^1 \quad (4.28)$$

Na tabela 4.96. são apresentados os resultados experimentais obtidos no estudo da sublimação do 4-nitroimidazole, recorrendo à microcalorimetria Calvet, e o respetivo valor médio da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$.

Tabela 4.96. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o$, do 4-nitroimidazole, a $T = 298.15 \text{ K}$.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^g H_m^o}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{298.15 \text{ K}}^g H_m^o}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----------------------|----------------------|---|---|--|
| 1 | 4.329 | 487.5 | 144.74 | 23.54 | 121.20 |
| 2 | 6.042 | 487.4 | 145.97 | 23.52 | 122.44 |
| 3 | 4.840 | 487.6 | 147.45 | 23.55 | 123.90 |
| 4 | 4.993 | 487.5 | 145.79 | 23.54 | 122.25 |
| 5 | 5.057 | 487.6 | 149.00 | 23.56 | 125.44 |
| 6 | 4.740 | 487.5 | 145.87 | 23.53 | 122.34 |
| $\langle \Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(298.15 \text{ K}) \rangle = (122.9 \pm 2.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | | |

4.2.3.4. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Os valores da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, da entalpia molar de sublimação padrão e da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o 4-nitroimidazole, estão registados na tabela 4.97.

Tabela 4.97. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso, e da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o 4-nitroimidazole.

| Composto | $\frac{\Delta_f H_m^o(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^o(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|------------------|---|--|--|
| 4-Nitroimidazole | -6.0 ± 1.0 | 122.9 ± 2.7 | 116.9 ± 2.9 |

4.2.3.6. Determinação da composição conformacional

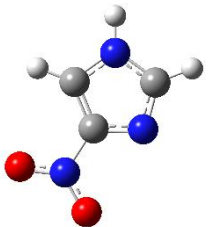
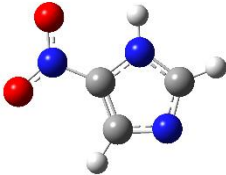
Os detalhes da análise conformacional realizada, as entalpias e as entropias padrão absolutas, obtidas pelo método G3, e as correspondentes entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão, a $T = 298.15$ K, bem como a composição conformacional, em fase gasosa, para os tautómeros 4- e 5-nitroimidazole, encontram-se na tabela 4.98.

4.2.3.7. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Nas tabelas 4.99. a 4.101. são apresentadas as reações de trabalho utilizadas na determinação computacional, recorrendo ao método G3, dos valores da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, respetivamente, 2-nitroimidazole, 4-nitroimidazole e 5-nitroimidazole. Em cada uma destas tabelas é apresentado o valor médio da entalpia de molar formação padrão calculada e o correspondente valor do desvio padrão da média.

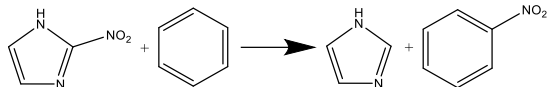
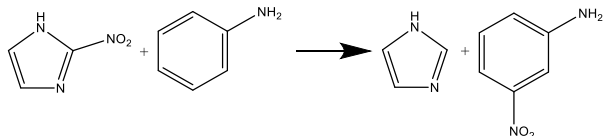
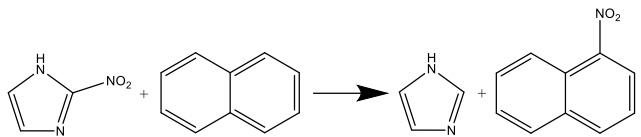
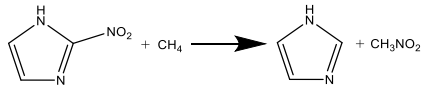
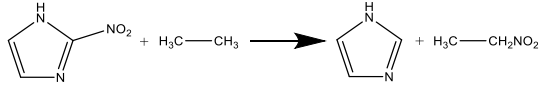
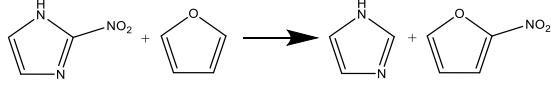
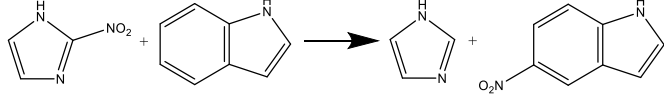
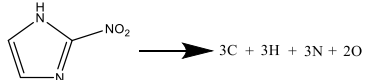
Em anexo, na tabela A3., encontram-se os valores das entalpias calculadas pelo método G3 para estes compostos, para os átomos e moléculas auxiliares envolvidas nas reações de trabalho, bem como os respetivos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298.15 K.

Tabela 4.98. Entalpias, $H_{298.15\text{ K}}^0$, e entropias, $S_{298.15\text{ K}}^0$, molares padrão absolutas obtidas com o método G3 para o 4- e 5-nitroimidazole, e as correspondentes entalpias, $\Delta_f H_m^0(\text{g})$, entropias, $\Delta_f S_m^0(\text{g})$, e energias Gibbs, $\Delta_f G_m^0(\text{g})$, molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15\text{ K}$, e a respetiva composição conformacional, χ_i .

| Estrutura | $\frac{H_{298.15\text{ K}}^0}{\text{a. u.}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{g})^a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{S_{298.15\text{ K}}^0^b}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f S_m^0(\text{g})^c}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f G_m^0(\text{g})^d}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | χ_i^e |
|---|--|--|--|---|--|------------|
|  | -430.465639 | 122.3 | 333.38 | -372.42 | 233.3 | 0.5403 |
|  | -430.465686 | 122.2 | 331.77 | -374.03 | 233.7 | 0.4597 |

^aValor estimado através de várias reações de trabalho; ^bObtido usando o método G3 com um fator de escala 0.8929; ^cCalculado através de $\Delta_f S_m^0(\text{g}) = S_{298.15\text{ K}}^0(\text{conformero } i) - \sum S_{298.15\text{ K}}^0(\text{elementos})$, considerando seguintes valores para a entropia molar de formação padrão absoluta, a 298.15 K, $S_{298.15\text{ K}}^0(\text{H}_2, \text{g}) = 130.680\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_{298.15\text{ K}}^0(\text{C, grafite}) = 5.740\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_{298.15\text{ K}}^0(\text{N}_2, \text{g}) = 191.609\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $S_{298.15\text{ K}}^0(\text{O}_2, \text{g}) = 205.147\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ [23]; ^dCalculado a partir de $\Delta_f G_m^0(\text{g}) = \Delta_f H_m^0(\text{g}) - T\Delta_f S_m^0(\text{g})$; ^eCalculado a partir de $\chi_i = \frac{e^{-[\Delta_f G_m^0(\text{g})/RT]}}{\sum_i^n e^{-[\Delta_f G_m^0(\text{g})/RT]}}$.

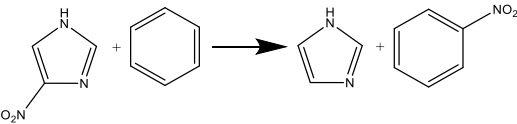
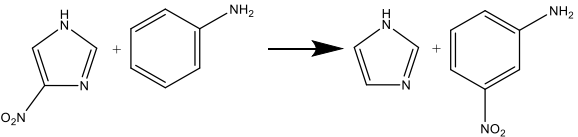
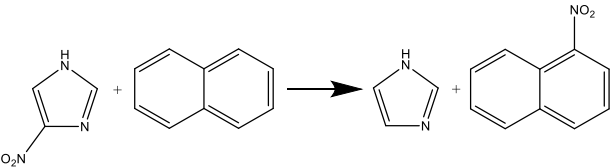
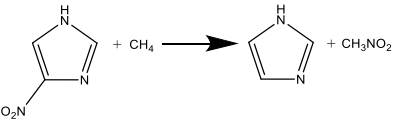
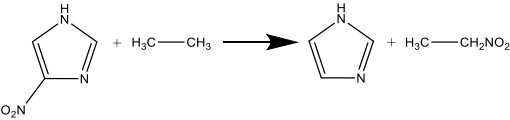
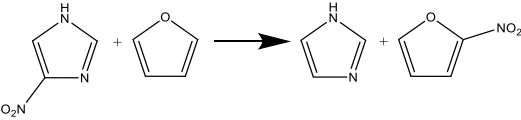
Tabela 4.99. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 2-nitroimidazole, a $T = 298.15 \text{ K}$.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | -17.2 | 134.7 |
|  | (2) | -19.7 | 123.9 |
|  | (3) | -1.0 | 128.6 |
|  | (4) | 6.8 | 129.4 |
|  | (5) | -14.6 | 129.2 |
|  | (6) | 4.0 | 134.9 |
|  | (7) | -25.2 | 130.7 |
|  | (8) | 4589.2 | 131.2 |

*Valor médio calculado excluindo as reações 1 e 6.

 $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3)} = (129.7 \pm 1.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tabela 4.100. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4-nitroimidazole, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | -10.6 | 128.1 |
|  | (2) | -13.1 | 117.3 |
|  | (3) | 5.6 | 122.0 |
|  | (4) | 13.4 | 122.8 |
|  | (5) | -8.1 | 122.7 |
|  | (6) | 10.6 | 128.3 |

(continua na página seguinte)

Tabela 4.100. (continuação)

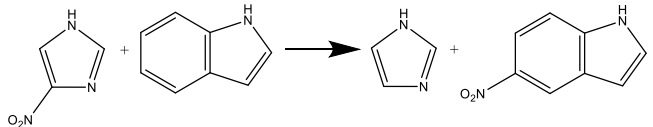
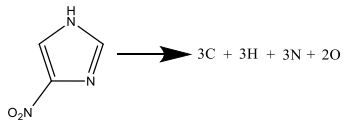
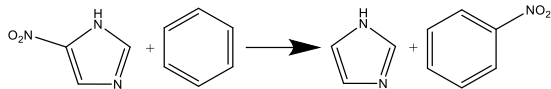
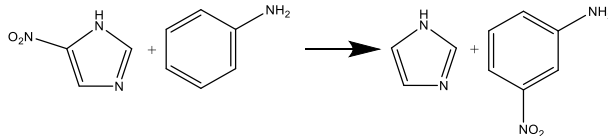
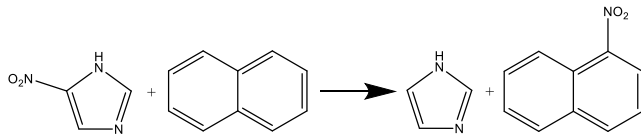
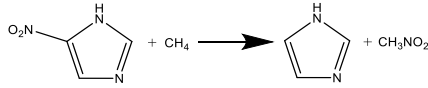
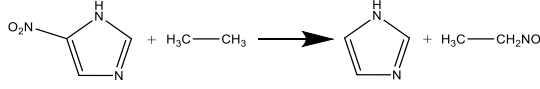
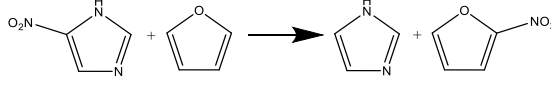
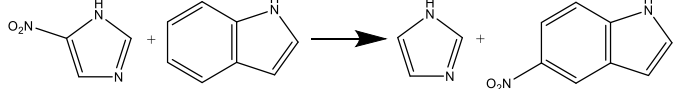
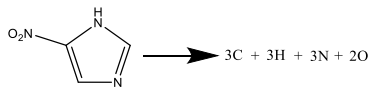
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (7) | -18.7 | 124.2 |
|  | (8) | 4595.8 | 124.7 |
| *Valor médio calculado excluindo as reações 1 e 6. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3)} = (122.3 \pm 1.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.101. Reações de trabalho e respectivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 5-nitroimidazole, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | -10.5 | 128.0 |
|  | (2) | -13.0 | 117.2 |
|  | (3) | 5.7 | 121.9 |
|  | (4) | 13.5 | 122.7 |
|  | (5) | -8.0 | 122.6 |
|  | (6) | 10.7 | 128.2 |
|  | (7) | -18.6 | 124.1 |
|  | (8) | 4595.9 | 124.5 |
| *Valor médio calculado excluindo as reações 1 e 6. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3)} = (122.2 \pm 1.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

4.3. Triazoles

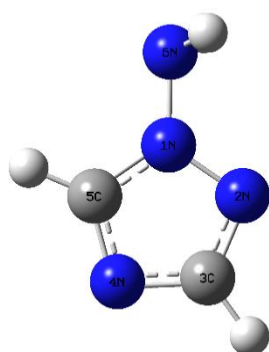
Os resultados experimentais e computacionais relativos aos compostos derivados do triazole encontram-se agrupados em dois conjuntos de compostos designados por 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, e por 3-, 5-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole.

4.3.1. 1-Amino-1*H*-1,2,4-triazole e 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole

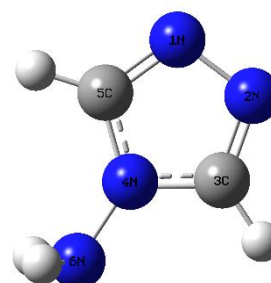
Para o 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, apenas foi determinada experimentalmente a entalpia molar de sublimação padrão, por microcalorimetria Calvet, pois a quantidade de composto purificado não era suficiente para a realização dos ensaios que possibilitassem a determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado. Este composto foi manuseado em atmosfera de azoto, por ser higroscópico. De forma a complementar o estudo experimental, foram efetuados cálculos computacionais, usando o método G3(MP2), para estimar a entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, do 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole.

4.3.1.1. Conformações mais estáveis

Na figura 4.18. estão representadas as geometrias otimizadas pelo método MP2(FU)/6-31G(*d*) dos seguintes compostos: 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole.



1-Amino-1*H*-1,2,4-triazole



4-Amino-4*H*-1,2,4-triazole

Figura 4.18. Geometrias otimizadas do 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole.

4.3.1.2. Determinação da entalpia molar de sublimação padrão

- Constante de calibração

As experiências de calibração foram efetuadas à temperatura de 427.0 K, tendo a constante de calibração do calorímetro o valor $k = (1.0774 \pm 0.0069)$ determinado com antraceno (valores disponíveis na tabela A1.4. em anexo).

Na tabela 4.102. são apresentados os resultados experimentais obtidos no estudo da sublimação do 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, recorrendo à microcalorimetria Calvet, e o respetivo valor médio da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K.

Tabela 4.102. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$, do 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{298.15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----------------------|----------------------|---|--|--|
| 1 | 5.338 | 428.9 | 122.57 | 12.361 | 110.21 |
| 2 | 4.574 | 429.1 | 122.22 | 12.376 | 109.85 |
| 3 | 3.616 | 429.2 | 122.06 | 12.391 | 109.67 |
| 4 | 5.737 | 428.9 | 122.43 | 12.363 | 110.06 |
| 5 | 4.542 | 429.1 | 120.36 | 12.376 | 107.98 |
| 6 | 4.980 | 429.1 | 121.97 | 12.376 | 109.59 |
| $\langle \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) \rangle = (109.6 \pm 1.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | | |

- Expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso

As expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso, utilizadas no cálculo do termo de correção $\Delta_{298.15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}$, para o antraceno (4.29) e para o 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (4.30), foram calculadas a partir dos valores das capacidades caloríficas no estado gasoso, (tabela A2., em anexo), determinados por HF/6-31G(d) [4].

antraceno

$$\frac{C_{p,m}^{\circ}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = -2.340 \times 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 1.550 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 8.210 \times 10^{-1} (T/\text{K}) - 3.849 \times 10^1 \quad (4.29)$$

4-amino-4*H*-1,2,4-triazole

$$\frac{C_{p,m}^o}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = -1.415 \times 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 1.702 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 1.934 \times 10^{-1} (T/\text{K}) + 1.515 \times 10^1 \quad (4.30)$$

4.3.1.3. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Nas tabelas 4.103. e 4.104. são apresentadas as reações de trabalho utilizadas na determinação computacional, recorrendo ao método G3(MP2), dos valores da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15 \text{ K}$, respetivamente, 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole. Em cada uma destas tabelas é apresentado o valor médio da entalpia de molar formação padrão calculada e o correspondente valor do desvio padrão da média.

Em anexo, na tabela A3., encontram-se os valores das entalpias calculadas pelo método G3 para estes compostos, para os átomos e moléculas auxiliares envolvidas nas reações de trabalho, bem como os respetivos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298.15 K.

Tabela 4.103. Reações de trabalho e respectivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K.

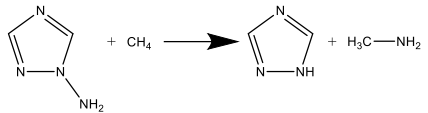
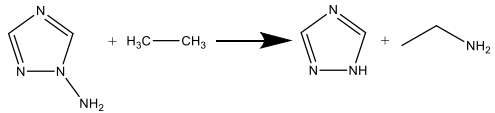
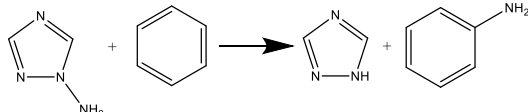
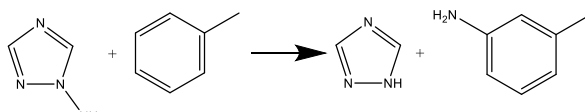
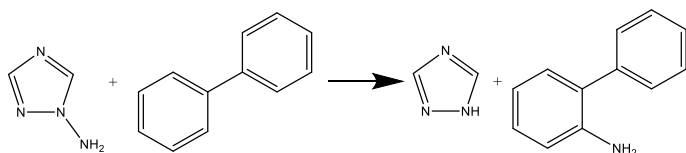
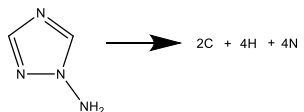
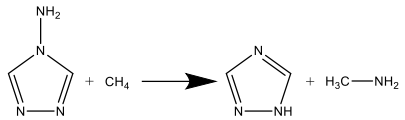
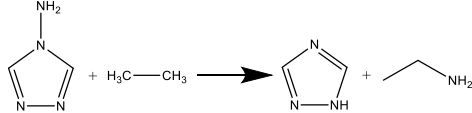
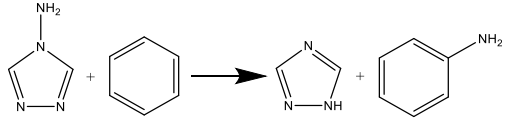
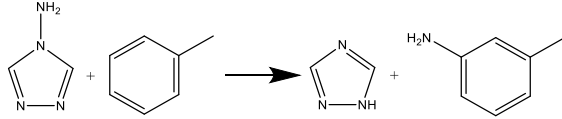
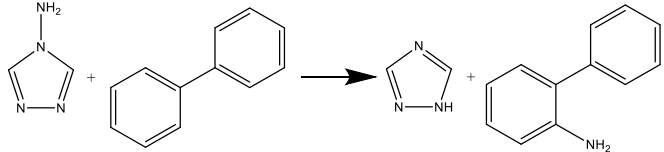
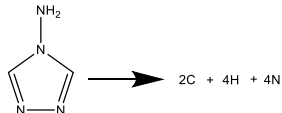
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|--|---|
|  | (1) | -44.7 | 288.7 |
|  | (2) | -63.9 | 293.1 |
|  | (3) | -94.8 | 291.6 |
|  | (4) | -94.7 | 293.0 |
|  | (5) | -95.3 | 291.0 |
|  | (6) | 3891.8 | 304.2 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 6. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (291.5 \pm 0.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.104. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K.

| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | -88.8 | 332.8 |
|  | (2) | -107.9 | 337.1 |
|  | (3) | -138.8 | 335.6 |
|  | (4) | -138.8 | 337.1 |
|  | (5) | -139.3 | 335.0 |
|  | (6) | 3847.8 | 348.3 |

*Valor médio calculado excluindo a reação 6.

$\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (335.5 \pm 0.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4.3.2. 3-, 5-Amino-1*H*-1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole

A entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, foi determinada experimentalmente, recorrendo aos resultados obtidos por métodos calorimétricos e pelo método de efusão de Knudsen, para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole e para o 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole. Além dos estudos experimentais, foram estimados computacionalmente (método G3(MP2)) os valores das entalpias molares de formação padrão, na fase gasosa, para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole, para o 5-amino-1*H*-1,2,4-triazole e para o 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole.

4.3.2.1. Conformações mais estáveis

Na figura 4.19. são apresentadas as geometrias do 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole, 5-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole, otimizadas pelo método MP2(FU)/6-31G(*d*).

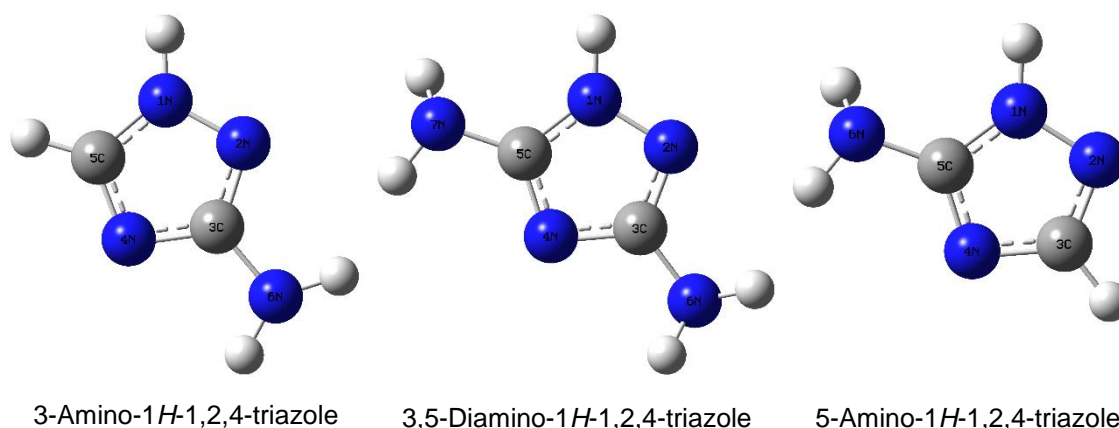


Figura 4.19. Geometrias otimizadas do 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole, 5-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1,2,4-triazole.

4.3.2.2. Determinação da temperatura e entalpia molar de fusão padrão

Na tabela 4.105 estão registados os resultados obtidos para as temperaturas de fusão, T_{fus} , e os valores das entalpias molares de fusão, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$, do 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole, respetivamente, bem como o valor médio de cada um destes parâmetros.

Tabela 4.105. Temperatura e entalpia molar de fusão do 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole.

| Ensaio | $\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|------------|-----------------------------------|---|
| 1 | 428.07 | 21.09 |
| 2 | 428.01 | 21.07 |
| 3 | 428.26 | 21.30 |
| 4 | 428.14 | 21.32 |
| 5 | 427.90 | 21.25 |
| Média | 428.08 ± 0.12 | 21.21 ± 0.11 |
| Literatura | 429.55^{a} | |

^aCertificado de análise do fabricante

4.3.2.3. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado

- Nota:

No estudo do 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole (tabela 4.107) são considerados os valores da energia mássica assumindo que a queima do composto foi total. Não são apresentados os cálculos com base na recolha de dióxido de carbono, por estas serem superiores a 100%, situação anómala que não se conseguiu justificar. A pureza do composto foi confirmada por cromatografia gasosa (gás-líquido) e RMN ^[24].

- Auxiliar de combustão

Nas experiências de combustão do 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole foi usado o *n*-hexadecano como auxiliar de combustão com energia mássica de combustão padrão de $\Delta_{\text{c}} u^{\text{o}} = -(47136.7 \pm 2.3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[10].

Nas tabelas 4.106. e 4.107 são apresentados os resultados dos diversos ensaios de combustão, do 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole, o valor médio da energia mássica de combustão padrão ($p^{\text{o}} = 0.1 \text{ MPa}$), à temperatura de 298.15 K.

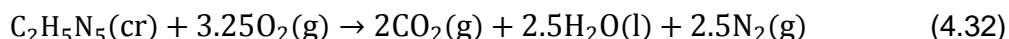
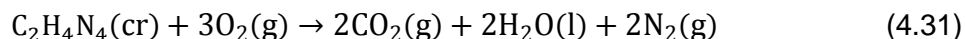
Tabela 4.106. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K.

[illegible]

Tabela 4.107. Resultados experimentais para a determinação da energia mássica de combustão padrão ($p^0 = 0.1$ MPa) do 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K.

[illegible]

- As equações que traduzem as reações de combustão dos compostos 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole ($C_2H_4N_4$) e 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole ($C_2H_5N_5$) são expressas em (4.31) e (4.32).



Na tabela 4.108. estão registados os valores das energias molares de combustão padrão, bem como as entalpias molares de combustão e de formação padrão, no estado condensado, dos compostos estudados experimentalmente.

Tabela 4.108. Energias molares de combustão padrão ($p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$), $\Delta_c U_m^\circ(cr)$, entalpias molares de combustão padrão, $\Delta_c H_m^\circ(cr)$, e entalpias molares de formação padrão, $\Delta_f H_m^\circ(cr)$, no estado condensado, a $T = 298.15 \text{ K}$, para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole.

| Composto | $\frac{\Delta_c U_m^\circ(cr)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_c H_m^\circ(cr)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^\circ(cr)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|--|--|--|
| 3-Amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole (cr) | -1430.3 ± 0.8 | -1427.8 ± 0.8 | 69.1 ± 0.8 |
| 3,5-Diamino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole (cr) | -1547.2 ± 0.7 | -1544.1 ± 0.7 | 42.5 ± 0.8 |

4.3.2.4. Determinação da entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão

O 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole foi estudado recorrendo à microcalorimetria Calvet e o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole foi estudado pelo método de efusão de Knudsen.

- Constante de calibração

As experiências de calibração do 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole foram efetuadas à temperatura de 487.6 K, tendo a constante de calibração do calorímetro o valor $k = (1.0486 \pm 0.0105)$ usando o antraceno como calibrante (valores disponíveis na tabela A1.7. em anexo).

- Expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso

As expressões das capacidades caloríficas, no estado gasoso, utilizadas no cálculo do termo de correção $\Delta_{298.15\text{ K}}^T H_m^0$, para o antraceno (4.33) e para o 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole (4.34), foram calculadas a partir dos valores das capacidades caloríficas no estado gasoso, (tabela A2., em anexo), determinados por HF/6-31G(d) [4].

antraceno

$$\frac{C_{p,m}^0}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = -2.340 \times 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 1.550 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 8.210 \times 10^{-1} (T/\text{K}) - 3.849 \times 10^1 \quad (4.33)$$

3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole

$$\frac{C_{p,m}^0}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 2.440 \times 10^{-8} (T/\text{K})^3 - 2.446 \times 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 4.172 \times 10^{-1} (T/\text{K}) + 7.645 \quad (4.34)$$

Na tabela 4.109. são apresentados os resultados experimentais obtidos no estudo da sublimação do 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole, recorrendo à microcalorimetria Calvet, e o respetivo valor médio da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15\text{ K}$.

Tabela 4.109. Entalpia molar de sublimação padrão, $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0$, do 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15\text{ K}$.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^g H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{298.15\text{ K}}^T H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0(298.15\text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----------------------|----------------------|--|--|---|
| 1 | 6.189 | 487.6 | 163.71 | 25.506 | 138.20 |
| 2 | 4.999 | 487.6 | 159.88 | 25.507 | 134.38 |
| 3 | 4.463 | 487.5 | 160.61 | 25.492 | 135.12 |
| 4 | 4.297 | 487.5 | 162.00 | 25.492 | 136.51 |
| 5 | 4.049 | 487.5 | 163.65 | 25.492 | 138.16 |
| 6 | 6.055 | 487.4 | 160.11 | 25.467 | 134.65 |
| 7 | 4.883 | 487.7 | 163.64 | 25.517 | 138.12 |
| $\langle \Delta_{\text{cr}}^g H_m^0(298.15\text{ K}) \rangle = (136.4 \pm 3.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | | |

- Capacidades caloríficas

O valor de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -15.83 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole foi calculado recorrendo à equação proposta por Monte *et al.* [5], usando o respetivo valor $C_{p,m}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = 84.82 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, obtido computacionalmente pelo método HF/6-31G(d) [4].

Os resultados experimentais obtidos para 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole, usando as nove células de diferentes orifícios de efusão, estão registados na tabela 4.110.

A representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ encontra-se na figura 4.20.

Tabela 4.110. Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen para o 3-amino1*H*-triazole.

| $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{t}{\text{s}}$ | Orifícios | $\frac{m}{\text{mg}}$ | | | $\frac{p}{\text{Pa}}$ | | |
|----------------------|----------------------|-------------|-----------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
| | | | m_A | m_B | m_C | p_A | p_B | p_C |
| 375.14 | 10217 | A'1-B'4-C'7 | 12.8 | 15.2 | 19.31 | 0.961 | 0.923 | 0.934 |
| 373.44 | 10217 | A'2-B'5-C'8 | — | 13.84 | 16.27 | — | 0.839 | 0.785 |
| 371.15 | 10217 | A'3-B'6-C'9 | 8.93 | 11.03 | 13.33 | 0.667 | 0.666 | 0.641 |
| 369.15 | 16226 | A'1-B'4-C'7 | — | — | 16.94 | — | — | 0.512 |
| 369.12 | 15926 | A'1-B'4-C'7 | 11.05 | 13.51 | — | 0.528 | 0.522 | — |
| 367.18 | 15926 | A'2-B'5-C'8 | 9.31 | — | — | 0.444 | — | — |
| 365.06 | 16226 | A'3-B'6-C'9 | 7.48 | 9.36 | 11.65 | 0.349 | 0.353 | 0.350 |
| 363.11 | 23622 | A'1-B'4-C'7 | 9.00 | 10.9 | 13.57 | 0.287 | 0.282 | 0.279 |
| 361.17 | 23622 | A'2-B'5-C'8 | 7.66 | — | 10.91 | 0.244 | — | 0.224 |
| 359.17 | 23622 | A'3-B'6-C'9 | 6.14 | 7.70 | 9.36 | 0.195 | 0.198 | 0.192 |
| 357.11 | 28808 | A'1-B'4-C'7 | 6.17 | 7.47 | 9.12 | 0.160 | 0.157 | 0.153 |
| 355.17 | 28808 | A'2-B'5-C'8 | 5.18 | 6.28 | 7.51 | 0.134 | 0.132 | 0.125 |
| 353.18 | 28808 | A'3-B'6-C'9 | 3.97 | 4.93 | 6.19 | 0.103 | 0.103 | 0.103 |

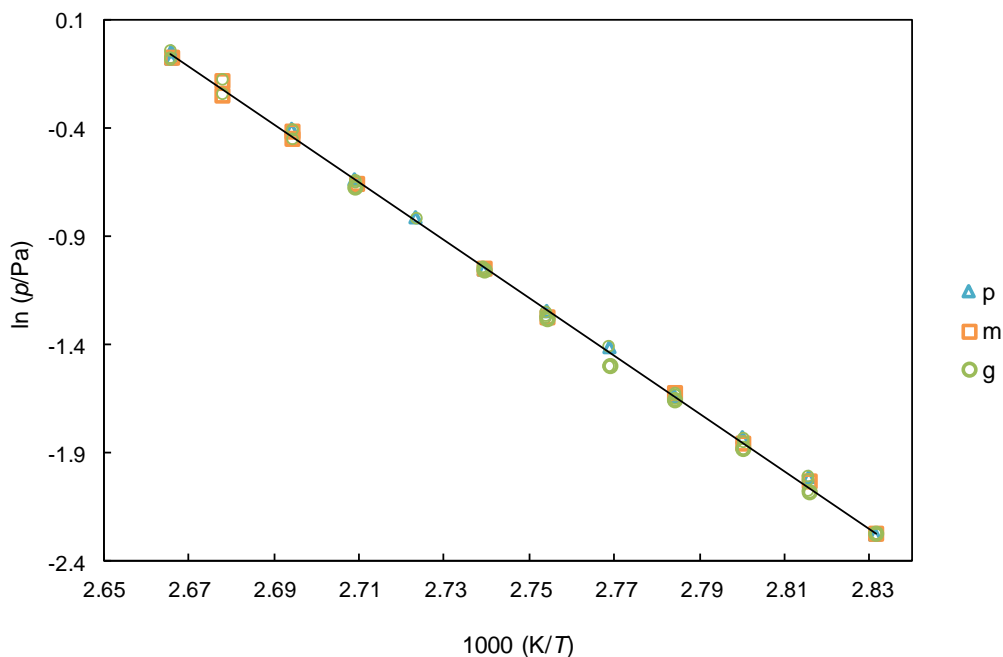


Figura 4.20. Representação gráfica de $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ para o 3-amino-1H-indole-2-triazole para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos (p), médios (m) e grandes (g).

A partir do ajuste do conjunto de pontos $\left(\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)\right)$ por regressão linear, podem ser obtidos os parâmetros a e b da equação de Clausius-Clapeyron, registados na tabela 4.111., e a partir destes determinam-se os valores de pressão, $p(\langle T \rangle)$, e da entalpia de sublimação, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(\langle T \rangle)$, à temperatura média, $\langle T \rangle$, assim como da entropia de sublimação à temperatura média e pressão para a temperatura média, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$.

Tabela 4.111. Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = a - b\left(\frac{\text{K}}{T}\right)$ para o 3-amino-1H-1,2,4-triazole.

| Orifícios | a | b | $\frac{\langle T \rangle}{\text{K}}$ | $\frac{p(\langle T \rangle)}{\text{Pa}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(\langle T \rangle)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|-----------|------------------|-----------------|--------------------------------------|--|---|--|
| Pequenos | 35.49 ± 0.35 | 13333 ± 127 | | | | |
| Médios | 35.53 ± 0.41 | 13349 ± 148 | | | | |
| Grandes | 35.54 ± 0.29 | 13361 ± 105 | | | | |
| Todos | 35.51 ± 0.23 | 13343 ± 85 | 364.19 | 0.320 | 110.9 ± 0.7 | 304.5 ± 1.9 |

Na tabela 4.112. estão registados os valores de pressão de vapor, da entalpia, entropia e energia de Gibbs molar de sublimação padrão, para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole e da entalpia molar de sublimação para o 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K.

Tabela 4.112. Valores da entalpia, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$, entropia, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}$, energia de Gibbs, $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$, molar de sublimação padrão ($p^{\circ} = 0.1$ MPa), e pressão de vapor, p , a $T = 298.15$ K, para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole.

| Composto | $\frac{p(298.15 \text{ K})}{\text{Pa}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|------------------------------------|---|---|--|---|
| 3-Amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | 9.59×10^{-5} | 111.9 ± 0.7 | 202.5 ± 1.9 | 51.5 ± 0.9 |

4.3.2.5. Determinação da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado condensado, das entalpias molares de sublimação padrão e das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, para os compostos estudados experimentalmente, estão registados na tabela 4.113.

Tabela 4.113. Valores das entalpias molares de formação padrão, nos estados cristalino e gasoso, e da entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole.

| Composto | $\frac{\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|--|---|---|
| 3-Amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | 69.1 ± 0.8 | 111.9 ± 0.7 | 181.0 ± 1.1 |
| 3,5-Diamino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | 42.5 ± 0.8 | 136.4 ± 3.0 | 178.9 ± 3.1 |

4.3.2.6. Estimativa da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso

Nas tabelas 4.114. a 4.116. são apresentadas as reações de trabalho utilizadas na determinação computacional, recorrendo ao método G3(MP2), dos valores da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, respetivamente, do 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole, 5-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole. Em cada uma destas tabelas é apresentado o valor médio da entalpia de molar formação padrão calculada e o correspondente valor do desvio padrão da média.

Em anexo, na tabela A3., encontram-se os valores das entalpias calculadas pelo método G3(MP2) para estes compostos, para os átomos e moléculas auxiliares envolvidas nas reações de trabalho, bem como os respetivos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, à temperatura de 298.15 K.

Tabela 4.114. Reações de trabalho e respectivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K.

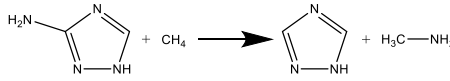
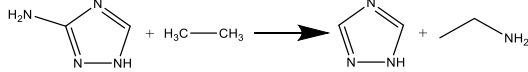
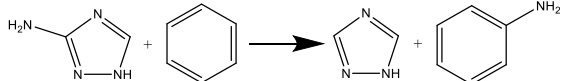
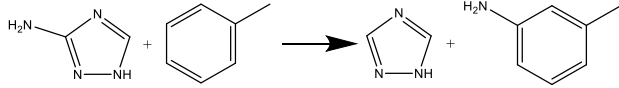
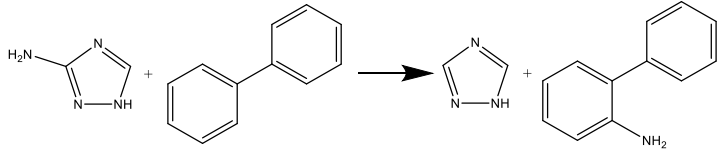
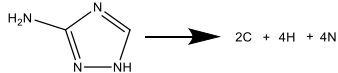
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|--|---|
|  | (1) | 64.3 | 179.7 |
|  | (2) | 45.1 | 184.1 |
|  | (3) | 14.3 | 182.5 |
|  | (4) | 14.3 | 184.0 |
|  | (5) | 13.8 | 181.9 |
|  | (6) | 4000.9 | 195.2 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 6. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (182.4 \pm 0.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.115. Reações de trabalho e respetivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 5-amino-1*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K.


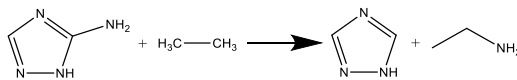
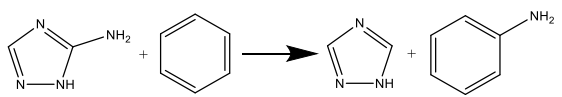
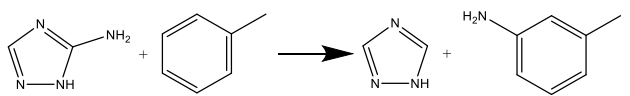
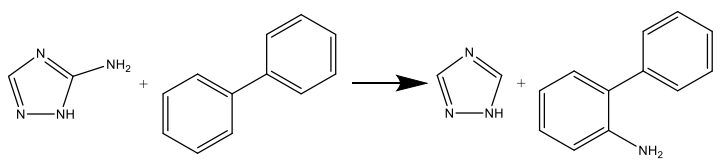
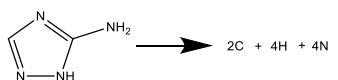
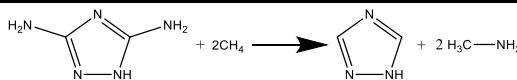
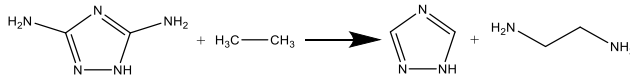
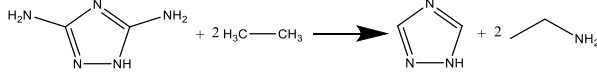
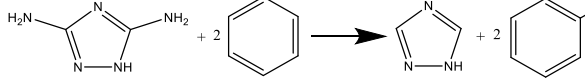
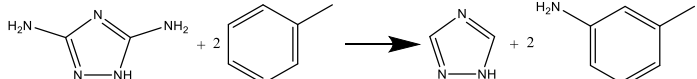
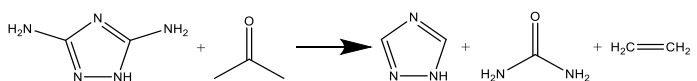
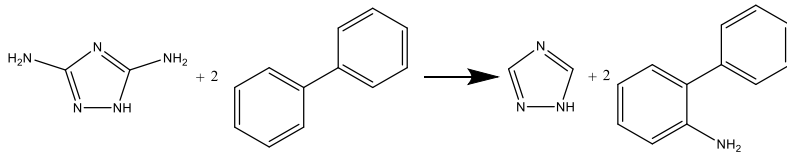
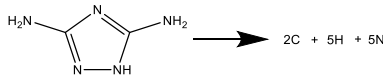
| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----|--|---|
|  | (1) | 60.0 | 184.0 |
|  | (2) | 40.8 | 188.4 |
|  | (3) | 10.0 | 186.9 |
|  | (4) | 10.0 | 188.3 |
|  | (5) | 9.4 | 186.3 |
|  | (6) | 3996.6 | 199.5 |
| *Valor médio calculado excluindo a reação 6. | | $\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (186.8 \pm 0.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |

Tabela 4.116. Reações de trabalho e respectivas entalpias de reação, $\Delta_r H_m^0$, e de formação, $\Delta_f H_m^0$, no estado gasoso, para o 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole, a $T = 298.15$ K.


| Reação | | $\frac{\Delta_r H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----|---|---|
|  | (1) | 125.2 | 170.1 |
|  | (2) | 88.4 | 171.3 |
|  | (3) | 86.8 | 178.9 |
|  | (4) | 25.1 | 175.9 |
|  | (5) | 25.1 | 178.8 |
|  | (6) | 51.2 | 177.0 |
|  | (7) | 24.1 | 174.6 |
|  | (8) | 4694.9 | 191.8 |

*Valor médio calculado excluindo a reação 8.

$$\langle \Delta_f H_m^0(g) \rangle_{(G3(MP2))} = (175.2 \pm 1.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Referências

- [1] V.L.S. Freitas, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (2009).
- [2] Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j, Benzoic Acid Calorimetric Standard. N.B.S., Washington (2007).
- [3] E.W. Washburn, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)* 10 (1933) 525–558.
- [4] K.K. Irikura, THERMO.PL, *National Institute of Standards and Technology*, <http://www.cstl.nist.gov/div838/group_06/irikura/prog/thermo.html> (2002).
- [5] M.J.S. Monte, A.R.R.P. Almeida, M.A.R. Matos, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 419–423.
- [6] H.A. Skinner, A. Snelson, *Trans Faraday Soc.* 56 (1960) 1776–1783.
- [7] <http://www.sigmaaldrich.com/> (Consultado entre 2012 e 2016).
- [8] <http://www.lookchem.com/> (Consultado entre 2012 e 2016).
- [9] L.M.P.F. Amaral, T.M.T. Carvalho, J.I.T.A. Cabral, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 803–810.
- [10] L.M.P.F. Amaral, V.L.S. Freitas, T.M.T. Carvalho (2013)
- [11] C.L. Yaws (Ed.), *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*, William Andrew Inc., New York (2008).
- [12] L.M.P.F. Amaral, A.L.R. Silva, P. Szterner, *Comunicação Pessoal* (2011).
- [13] J.S. Chickos, S. Hossini, D.G. Hesse, J.F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 271–278.
- [14] J.S. Chickos, D.G. Hesse, J.F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 261–269.
- [15] <https://www.alfa.com/> (Consultado entre 2012 e 2016).
- [16] P. Jimenez, M.V. Roux, C. Turron, *J. Chem. Thermodyn.* 24 (1992) 1145–1149.
- [17] A.R.R.P. Almeida, M.J.S. Monte, *J. Chem Thermodyn.* 44 (2012) 163–168.
- [18] V.M.F. Morais, *Comunicação Pessoal* (2014).
- [19] R. McWeeny, *Phys. Rev.* 126 (1962) 1028–1034.
- [20] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* 27 (1974) 789–807.
- [21] J.L. Dodds, R. McWeeny, A.J. Sadlej, *Mol. Phys.* 41 (1980) 1419–1430.
- [22] K. Wolinski, J.F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8251–8260.
- [23] M. W. Chase Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph* 9 (1998) 1–1951.
- [24] A. Gaspar, *Comunicação Pessoal* (2015).



DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

CAPÍTULO 5

5. Discussão dos Resultados

Ao longo deste capítulo são analisados e interpretados os resultados obtidos experimental e computacionalmente, apresentados no Capítulo 4. Estes resultados permitem analisar os efeitos entálpicos inerentes à presença de grupos substituintes nos anéis heterocíclicos, conduzindo ao estabelecimento de correlações entre as características energéticas dos compostos e as respectivas estruturas moleculares.

Este capítulo segue a estrutura do capítulo anterior, estando também organizado em três partes, referentes a cada um dos grupos de compostos: Indoles, Imidazoles e Triazoles.

5.1. Indoles

5.1.1. 1-Etil-2-R-indole (R = H; CH₃)

Os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, determinadas computacionalmente para o 1-etil-2-metilindole e para o 1-etilindole, assim como o valor da diferença entre as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, do 1-etil-2-metilindole determinadas por via experimental e computacional, encontram-se apresentadas na tabela 5.1.

Tabela 5.1. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para o 1-etil-2-metilindole e 1-etilindole.

| Composto | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | $\frac{\Delta^a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|----------------------|---|-----------------|--|
| | Experimental | G3(MP2) | |
| 1-Etil-2-metilindole | 79.0 ± 3.0 | 85.5 ± 1.1 | -6.5 |
| 1-Etilindole | — | 122.4 ± 1.5 | — |

$$^a \Delta = \Delta_f H_m^0(\text{experimental, g}) - \Delta_f H_m^0(\text{G3(MP2), g})$$

Da análise destes resultados verifica-se que o valor obtido com base no estudo experimental e o calculado usando o método G3(MP2) para o 1-etil-2-metilindole são próximos, embora a sua diferença mereça alguma reflexão. Posteriormente, será feita uma análise que converge nesse sentido.

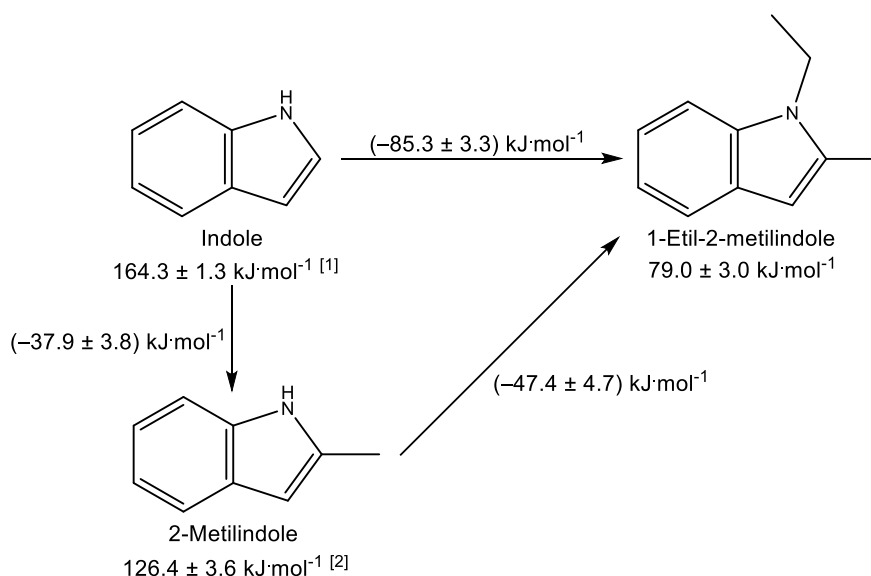
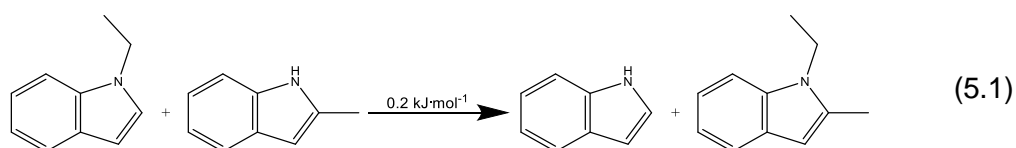


Figura 5.1. Incrementos entálpicos pela presença do grupo metilo na posição 2 do indole e do grupo etilo na posição 1 do 2-metilindole.

A partir do valor da entalpia molar de formação padrão do 1-etil-2-metilindole, no estado gasoso, obtido experimentalmente e dos correspondentes valores do indole e 2-metilindole descritos na literatura, é possível calcular os incrementos entálpicos associados à presença do grupo metilo na posição 2 do indole e do grupo etilo na posição 1 do 2-metilindole, conforme está representado na figura 5.1.

Com base no valor da entalpia molar de formação padrão do indole, no estado gasoso, e no valor do incremento entálpico calculado para a “adição” do grupo etilo na posição 1 do 2-metilindole (-47.4 ± 4.7) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, pode-se estimar o valor de (116.9 ± 4.9) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a entalpia molar de formação padrão do 1-etilindole, valor este que é inferior ao determinado por via computacional (122.4 ± 1.5) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para o 1-etil-2-metilindole, o afastamento entre os valores experimental e computacional é semelhante ao afastamento obtido no caso do 1-etilindole.

O efeito da interação dos dois substituintes no anel do indole pode ser avaliado considerando a reação isodésmica traduzida por (5.1). Verifica-se que a reação é praticamente atérmica, podendo-se afirmar que não existem interações significativas devido à presença simultânea dos dois substituintes no anel do indole.



Relativamente às geometrias otimizadas para o 1-etil-2-metilindole e para o 1-etilindole, presentes na figura 4.1. (capítulo 4), estas mostram que em ambas as moléculas o grupo etilo se encontra fora do plano do anel indole, sendo os ângulos dos desvios à coplanaridade 90.5° e 76.4° , respetivamente, para o 1-etil-2-metilindole e para o 1-etilindole.

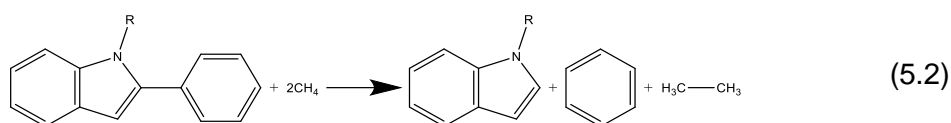
Estudos experimentais ^[3] e teóricos ^[4] indicam que a conformação mais estável para o etilbenzeno é aquela em que a ligação C–C do grupo etilo se encontra perpendicular ao plano do anel. A adoção de uma conformação deste tipo resulta, segundo os autores, de interações estereoquímicas desfavoráveis entre o grupo etilo e o átomo de hidrogénio *orto* do anel aromático. Um comportamento conformacional similar também foi encontrado para etilpiridinas ^[5].

5.1.2. 1-R-2-fenilindole (R = H; CH₃; C₂H₅)

Como se pode observar através da figura 4.2. (capítulo 4), as três moléculas estudadas apresentam como estrutura mais estável aquela em que o anel benzénico está rodado em torno da ligação C–C, não sendo coplanar com o anel indole. Os ângulos correspondentes aos desvios observados à coplanaridade são 26.4° para o 2-fenilindole (foi observado o mesmo desvio para o 2-fenilpirrole ^[6]), 43.7° para 1-metil-2-fenilindole e 42.9° para o 1-etil-2-fenilindole. Estes valores refletem o efeito da tensão envolvendo substituintes mais volumosos próximos do anel benzénico, como é o caso dos dois últimos compostos. O composto 1-etil-2-fenilindole também apresenta o grupo etilo fora do plano, com um desvio de 86.7° relativamente ao plano do anel indole.

A extensão da deslocalização eletrónica envolvendo ambos os anéis, em cada um dos compostos, depende essencialmente da coplanaridade entre eles, podendo-se concluir que o efeito da deslocalização eletrónica é mais acentuado no 2-fenilindole. Este facto reflete-se no comprimento da ligação C–C entre os anéis, que é menor no 2-fenilindole (0.1464 nm) quando comparado com o 1-metil-2-fenilindole (0.1471 nm) e 1-etil-2-fenilindole (0.1472 nm), indicando um carácter duplo da ligação C–C relativamente mais acentuado na primeira molécula, compatível com o efeito de uma maior extensão da deslocalização eletrónica.

Do ponto de vista energético pode-se observar a maior estabilidade do 2-fenilindole (R = H) relativamente aos outros dois compostos estudados (R = CH₃, R = C₂H₅), analisando a ligeira diferença da endotermicidade de reações homodésmicas, traduzidas em (5.2).



Os valores para as entalpias molares de reação, 62.6 kJ·mol⁻¹ (R = H) e 58.1 kJ·mol⁻¹ (R = CH₃ e R = C₂H₅), foram estimados com base nos valores das entalpias absolutas, registados em anexo na tabela A3. Estes valores evidenciam o efeito da deslocalização eletrónica na estabilidade dos compostos.

Na tabela 5.2. estão resumidos os valores determinados para as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, dos compostos estudados, bem como as correspondentes diferenças entre os valores determinados por via experimental e computacional.

Tabela 5.2. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para o 2-fenilindole, 1-metil-2-fenilindole e 1-etil-2-fenilindole.

| Composto | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | | $\frac{\Delta^a}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|-----------------------|---|-----------------|--------------------------------------|
| | Experimental | G3(MP2) | |
| 2-Fenilindole | 254.5 ± 3.6 | 250.7 ± 2.1 | 3.8 |
| 1-Metil-2-fenilindole | 242.1 ± 3.2 | 246.7 ± 1.3 | -4.6 |
| 1-Etil-2-fenilindole | 218.3 ± 3.2 | 214.7 ± 1.4 | 3.6 |

$$^a \Delta = \Delta_f H_m^0(\text{experimental}, g) - \Delta_f H_m^0(\text{G3(MP2)}, g)$$

Verifica-se que os valores determinados experimentalmente e a partir de cálculos computacionais apresentam uma boa concordância, o que suporta a fiabilidade do uso do método G3(MP2) para estimar aquele parâmetro neste tipo de compostos.

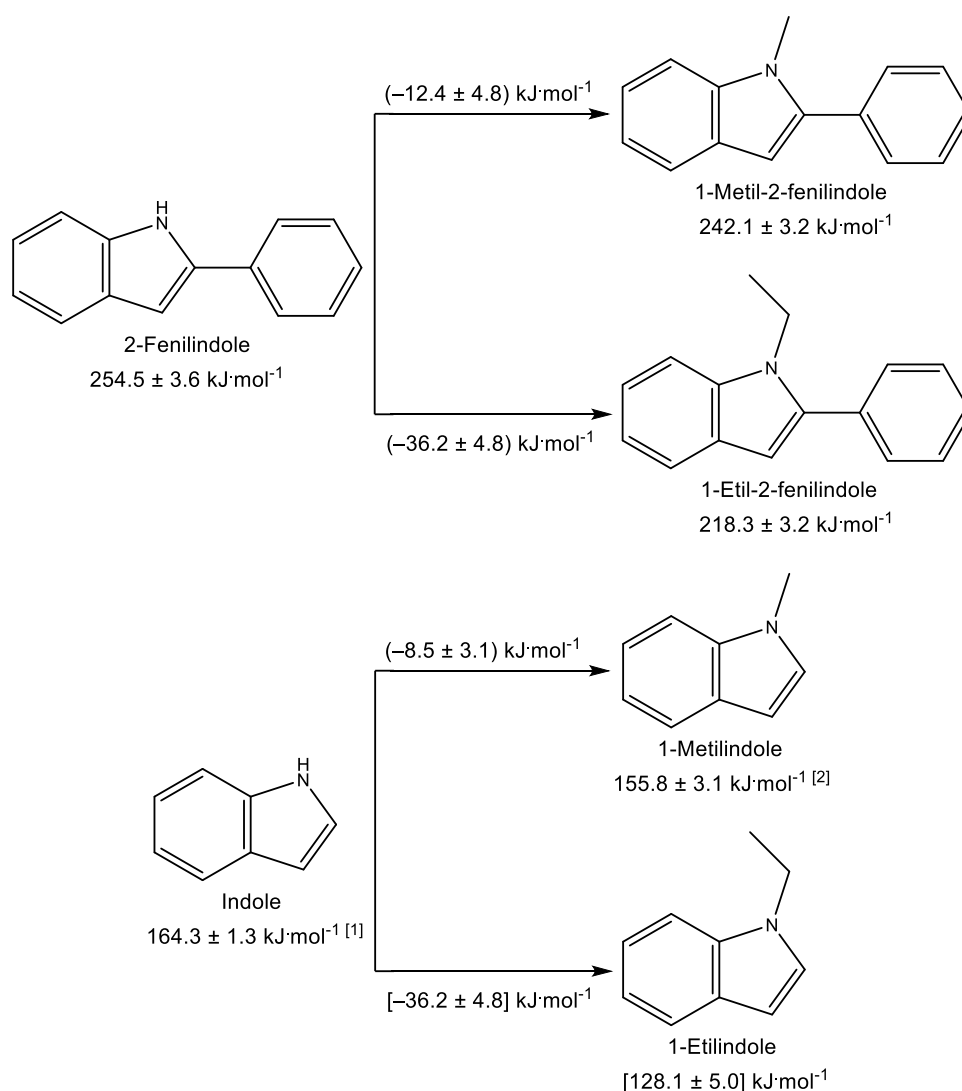


Figura 5.2. Incrementos entálpicos para a “adição” dos grupos metilo ou etilo na posição 1 do indole e do 2-fenilindole.

A partir das entalpias molares de formação padrão molar do 1-metil-2-fenilindole e do 2-fenilindole, bem como dos correspondentes valores da literatura para o 1-metilindole (155.8 ± 3.1) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e para o indole (164.3 ± 1.3) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, é possível calcular os incrementos entálpicos inerentes à presença de um grupo metilo na posição 1 de ambos os compostos obtendo-se, respetivamente, (-12.4 ± 4.8) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e (-8.5 ± 3.1) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, como se pode ver na figura 5.2.

Assim, assumindo que o incremento entálpico para a presença do grupo etilo na posição 1 do 2-fenilindole, (-36.2 ± 4.8) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, é equivalente para uma “adição” idêntica no indole, originando o 1-etilindole, é possível estimar o valor de (128.1 ± 5.0) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a entalpia molar de formação padrão do 1-etilindole, sendo este valor superior ao determinado por via computacional $((122.4 \pm 1.5)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). A discrepância deste resultado para o 1-etilindole, juntamente com a que foi referida em 5.1.1., reforçam a ideia de que o estudo experimental deve ser alargado a outros compostos *chave*, de forma a suportar os resultados obtidos por cálculo computacional.

5.1.3. Ácidos indole carboxílicos

Os anéis do indole e o grupo carboxilo têm eletrões em orbitais de simetria π sendo de esperar que ocorra conjugação eletrónica entre eles desde que os grupos sejam coplanares. Assim, moléculas planares são favorecidas e isto foi observado para os ácidos derivados do indole.

Todas as moléculas apresentadas na figura 4.6. (capítulo 4), apresentam uma geometria plana. Para os isómeros substituídos na posição 2, a conformação $\text{N-H},=\text{O-syn}$ é mais estável cerca de 5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ do que a conformação $\text{N-H},=\text{O-anti}$, enquanto que para os isómeros substituídos na posição 3 verifica-se o contrário, a conformação $\text{N-H},=\text{O-anti}$ é cerca 1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mais estável do que a conformação $\text{N-H},=\text{O-syn}$.

Relativamente aos ácidos indole carboxílicos, os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, obtidos experimental e computacionalmente, apresentam uma excelente concordância, o que dá confiança aos valores que foram apenas estimados através de métodos computacionais, cujos resultados são apresentados na tabela 5.3.

Na figura 5.3. evidenciam-se os esquemas para o cálculo dos incrementos entálpicos relativos à presença do grupo $-\text{COOH}$ nas moléculas de tiofeno ^[7,8], furano ^[9,10] e pirrole ^[11-13].

Tabela 5.3. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para os ácidos indole carboxílicos estudados.

| Composto | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | | $\frac{\Delta^a}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|-----------------------------------|---|------------------|--------------------------------------|
| | Experimental | G3(MP2) | |
| Ácido indole-2-carboxílico | -220.6 ± 2.0 | -222.8 ± 0.9 | 2.2 |
| Ácido 1-metilindole-2-carboxílico | — | -223.1 ± 1.0 | — |
| Ácido 3-metilindole-2-carboxílico | — | -249.7 ± 1.0 | — |
| Ácido indole-3-carboxílico | -222.2 ± 3.5 | -226.8 ± 1.1 | 4.6 |
| Ácido 1-metilindole-3-carboxílico | -234.1 ± 2.1 | -238.1 ± 1.1 | 4.0 |
| Ácido 2-metilindole-3-carboxílico | — | -265.9 ± 1.2 | — |

$$^a \Delta = \Delta_f H_m^0(\text{experimental, g}) - \Delta_f H_m^0(\text{G3(MP2), g})$$

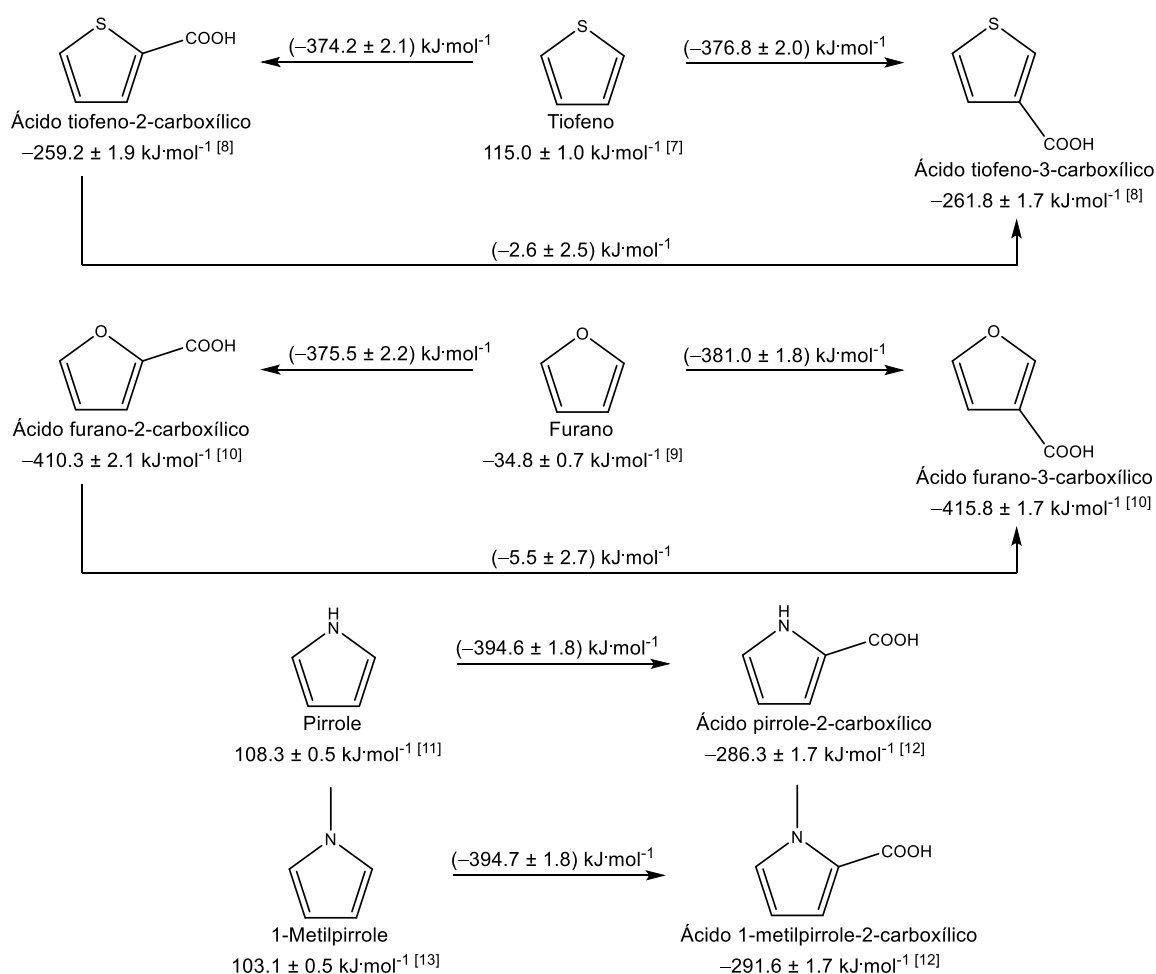


Figura 5.3. Incrementos entálpicos relativos à presença do grupo carboxilo nas posições 2 e 3 do tiofeno e do furano, e na posição 2 do pirrole e do 1-metilpirrole.

Comparando os valores dos incrementos entálpicos para a presença do grupo COOH nas posições 2 do tiofeno, do furano e do pirrole, verifica-se que existe uma maior estabilização do pirrole (ca. $19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) quando comparado com os outros dois anéis heterocíclicos. Segundo os autores ^[12], esta estabilização poderá ser devida à formação de uma ligação interna entre o átomo de hidrogénio ligado ao azoto e o grupo COOH . É de salientar que quando se comparam os incrementos entálpicos para a presença do grupo COOH no pirrole e no 1-metilpirrole, verifica-se que estes são idênticos.

Para os derivados do indole verifica-se igualmente um ligeiro efeito de estabilização destas moléculas, pela presença do grupo COOH , quando comparadas com o furano e tiofeno, conforme se pode ver na figura 5.4.

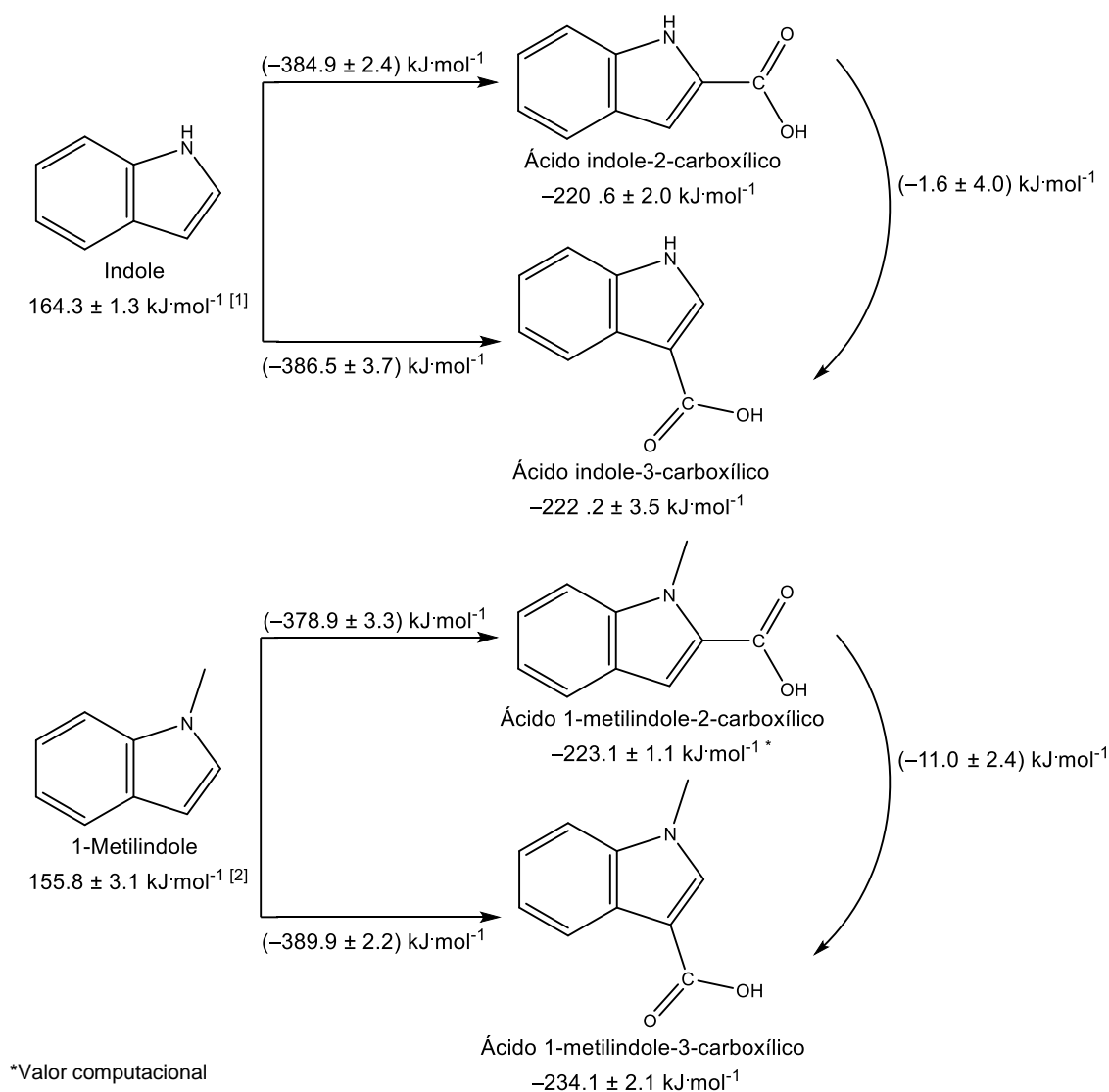


Figura 5.4. Incrementos entálpicos relativos à introdução do grupo carboxilo no indole e 1-metilindole. Entalpia de isomerização ácido indole-2-carboxílico \rightarrow ácido indole-3-carboxílico e ácido 1-metilindole-2-carboxílico \rightarrow ácido 1-metilindole-3-carboxílico.

Verifica-se também uma ligeira estabilização dos isómeros-3 quando comparados com os isómeros-2, sendo essa estabilização mais acentuada para o ácido 1-metilindole-3-carboxílico, atribuindo-se a destabilização do ácido 1-metilindole-2-carboxílico a um efeito de repulsão entre os dois grupos que se encontram em posição *orto*.

Os valores das entalpias molares de formação padrão para os ácidos cujo estudo experimental não foi realizado podem ser estimados a partir do valor do indole (164.3 ± 1.3) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e dos valores dos incrementos entálpicos calculados para os grupos metilo e carboxílico, assumindo que os incrementos são aditivos. Assim, usando os valores dos incrementos entálpicos: 1-metilo (-8.5 ± 3.1) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, figura 5.2., 2-metilo (-37.9 ± 3.8) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, figura 5.1., 3-metilo (-26.5 ± 3.3) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [2], 2-COOH (-384.9 ± 2.4) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 3-COOH (-386.5 ± 3.7) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, figura 5.4., obtém-se os seguintes valores: ácido 1-metilindole-2-carboxílico, $\Delta_f H^0(\text{g}) = (-229.1 \pm 4.1)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ácido 3-metilindole-2-carboxílico, $\Delta_f H^0(\text{g}) = (-248.7 \pm 5.1)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e ácido 2-metilindole-3-carboxílico, $\Delta_f H^0(\text{g}) = (-260.1 \pm 5.5)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Como se pode verificar na tabela 5.3, os valores estimados recorrendo a valores experimentais são concordantes com os valores estimados computacionalmente o que evidencia a fiabilidade do método G3(MP2) para o cálculo das estimativas realizadas e dá confiança aos valores estimados para as entalpias molares de formação padrão.

Ramos *et al.* [14] também determinaram a entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, para o ácido indole-2-carboxílico, (-212.8 ± 2.9) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, apresentando o valor obtido uma diferença de 7.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ relativamente ao valor experimental descrito neste trabalho. Por outro lado, comparando o valor estimado por estes autores recorrendo a métodos computacionais (método G4), -223.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, com o valor estimado recorrendo ao método G3 e com o valor obtido experimentalmente neste trabalho, estes apresentam uma diferença de 0.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 2.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respetivamente. Analisando estes resultados, pode-se concluir que o valor experimental determinado neste trabalho tem uma elevada fiabilidade.

5.1.4. Indole carbaldeídos

As fórmulas estruturais dos isómeros 2- e 3-indolecarbaldeído, e de quatro dos seus derivados, representadas na figura 4.8. (capítulo 4), apresentam uma geometria plana. Para os isómeros substituídos na posição 2 a conformação N-H,=O-*syn* é mais estável cerca 16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ do que a conformação N-H,=O-*anti*, enquanto que para os isómeros substituídos na posição 3 a conformação N-H,=O-*anti* é mais estável do que a

conformação N–H, π -O-*syn* cerca de 5 kJ·mol⁻¹. Estas conformações estão de acordo com as adotadas pelos isômeros dos ácidos indole carboxílicos e dos pirroles carbaldeídos [15]. O consenso entre vários estudos é que, enquanto o furano-2-carbaldeído existe como uma mistura de dois rotâmeros cujas proporções são dependentes da temperatura e do solvente, os análogos do tiofeno e do pirrole (e 1-metilpirrole-2-carbaldeído) têm uma elevada preferência pela conformação *syn* [16].

As entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, determinadas para os compostos estudados, bem como a diferença entre as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, determinadas experimental e computacionalmente encontram-se apresentadas na tabela 5.4. Os valores experimentais são concordantes com os valores determinados recorrendo a cálculos computacionais.

Tabela 5.4. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para os indole carbaldeídos.

| Composto | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | $\frac{\Delta^c}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|-----------------------------|---|----------------|--|
| | Experimental | G3(MP2) | |
| Indole-2-carbaldeído | — | 31.4 ± 1.2 | — |
| 1-Metilindole-2-carbaldeído | — | 28.8 ± 1.3 | — |
| 3-Metilindole-2-carbaldeído | — | 2.2 ± 1.7 | — |
| Indole-3-carbaldeído | 36.4 ± 2.8^a | 32.5 ± 0.8 | 3.9 |
| | 40.0 ± 2.1^b | | 7.5 |
| 1-Metilindole-3-carbaldeído | — | 20.1 ± 0.5 | — |
| 2-Metilindole-3-carbaldeído | -7.6 ± 2.7 | -7.6 ± 0.5 | 0.0 |

^a Valor obtido usando a entalpia de sublimação obtida por microcalorimetria Calvet

^b Valor obtido usando a entalpia de sublimação obtida pelo método de efusão de Knudsen

^c $\Delta = \Delta_f H_m^0(\text{experimental}, g) - \Delta_f H_m^0(\text{G3(MP2)}, g)$

Para o composto indole-3-carbaldeído a entalpia molar de sublimação padrão foi determinada por microcalorimetria Calvet e pelo método de efusão de Knudsen. De um modo geral, considera-se que os valores de entalpias de sublimação obtidas pelo método de efusão são mais fiáveis uma vez que as experiências são efetuadas em condições de equilíbrio sólido-vapor. No entanto, verifica-se uma maior concordância entre o valor da entalpia molar de formação padrão, na fase gasosa, obtido a partir do valor determinado por microcalorimetria Calvet, com o valor estimado por via computacional. Assim, para a discussão dos resultados irá ser considerado esse valor.

Partindo dos valores experimentais obtidos para o indole-3-carbaldeído e 2-metilindole-3-carbaldeído e dos valores existentes na literatura para o indole e 2-metilindole, podem-se calcular os valores dos incrementos entálpicos devidos à presença do grupo -CHO nessas moléculas, assim como o incremento entálpico resultante da presença do grupo -CH_3 , conforme se pode ver na figura 5.5.

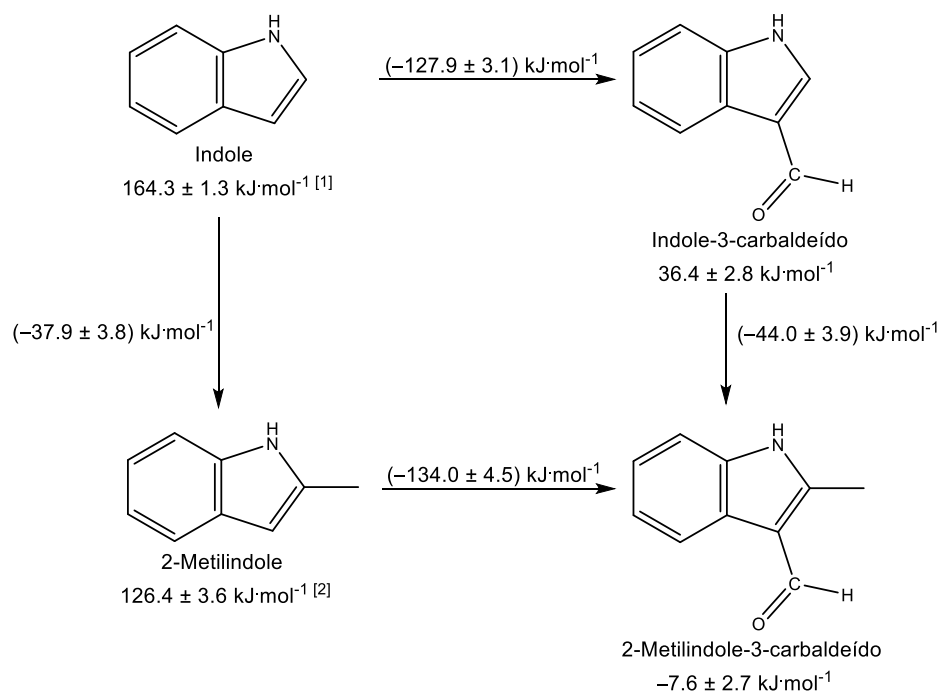


Figura 5.5. Incrementos entálpicos relativos à presença do grupo carbaldeído na posição 3 do indole e do 2-metilindole.

Os valores obtidos para os incrementos entálpicos devido à presença do grupo -CHO na posição 3 do indole e do 2-metilindole, assim como os incrementos entálpicos relativos à “adição” de um grupo metilo na posição 2 do indole e do indole-3-carbaldeído são concordantes, dentro das incertezas associadas, podendo-se afirmar que a presença simultânea na posição 2 do grupo metilo e do grupo carbaldeído na posição 3 do indole não provocam uma alteração entálpica significativa.

Considerando o valor obtido para o incremento entálpico do grupo -CHO , $(-127.9 \pm 3.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, na posição 3 do indole e o valor do incremento para a o grupo -CH_3 , na posição 1 do indole $(-8.5 \pm 3.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, juntamente com o valor da entalpia molar padrão do indole, $(164.3 \pm 1.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, podemos estimar o valor de $(27.9 \pm 4.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a entalpia molar de formação padrão do 1-metilindole-3-carbaldeído, sendo este valor cerca de $7.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ superior ao valor estimado computacionalmente. Devido a este afastamento, é evidenciada a necessidade de alargar o estudo experimental a outros compostos *chave* de forma a suportar os resultados obtidos.

Analisando os resultados obtidos pode-se observar que a entalpia de isomerização indole-2-carbaldeído \rightarrow indole-3-carbaldeído é de $(5.0 \pm 3.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto que a isomerização 1-metilindole-2-carbaldeído \rightarrow 1-metilindole-3-carbaldeído é de $(-8.7 \pm 1.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, atribuindo-se a destabilização do 1-metilindole-2-carbaldeído a repulsões de natureza estereoquímica, tal como foi referido para os ácidos indole carboxílicos. Esta repulsão é comprovada pela diferença nos comprimentos de ligação N–C, em que o comprimento de ligação no 1-metilindole-2-carbaldeído é 0.1383 nm e no 1-metilindole-3-carbaldeído este comprimento de ligação é menor, tendo o valor de 0.1365 nm.

Para os 1-metilindolecarbaldeídos a diferença de entalpia de isomerização não é tão acentuada como a verificada para os ácidos 1-metilindolecarboxílicos provavelmente porque o grupo $-\text{CHO}$ não é tão volumoso como o grupo $-\text{COOH}$, tendo portanto um efeito repulsivo menos acentuado.

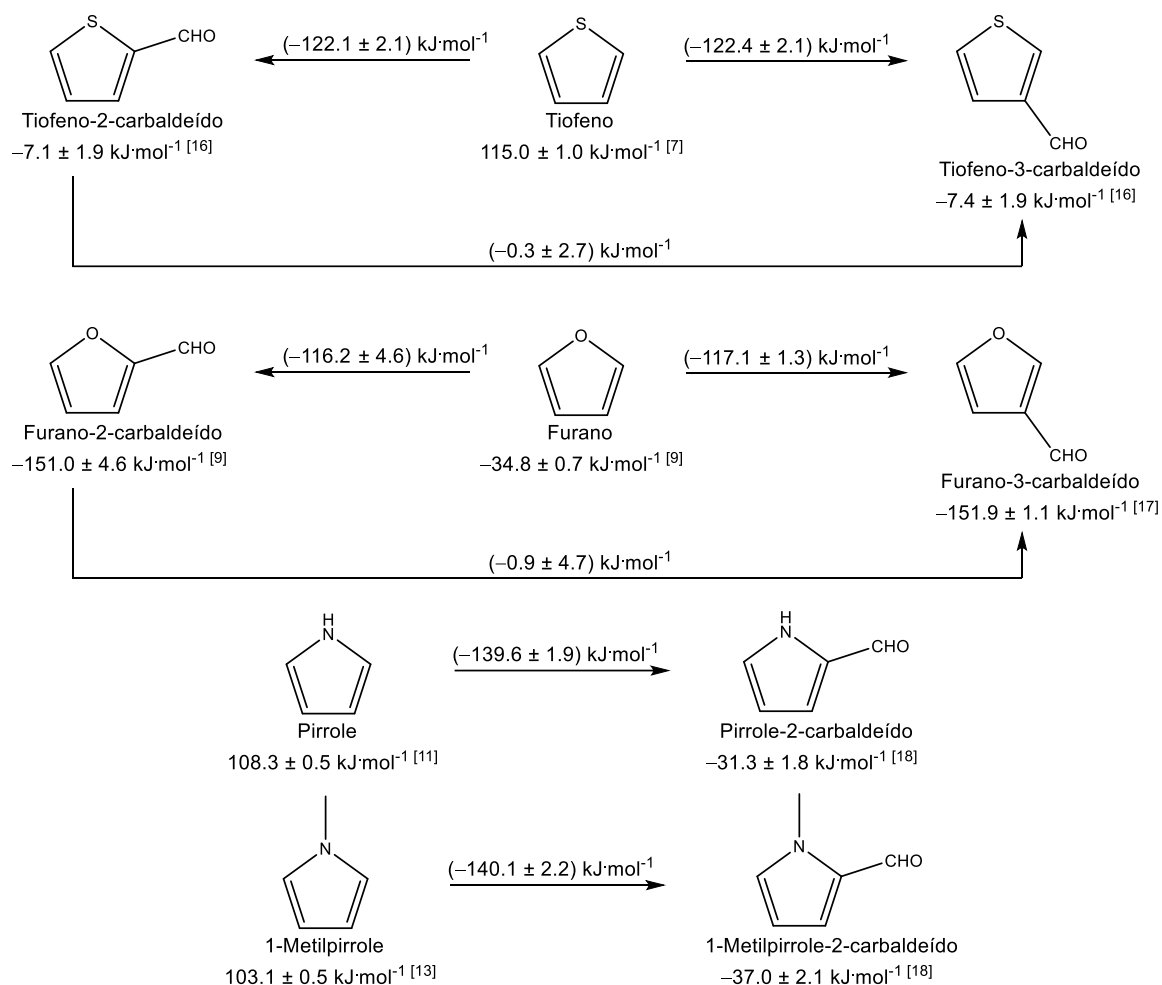


Figura 5.6. Incrementos entálpicos relativos à introdução do grupo $-\text{CHO}$ nas posições 2 e 3 do tiofeno e do furano, e na posição 2 do pirrole e do 1-metilpirrole.

De acordo com um estudo publicado na literatura ^[17], o incremento entálpico para a presença de um grupo –CHO no tiofeno nas posições 2- ou 3- é de cerca de 122 kJ·mol⁻¹ sendo este valor similar, dentro das incertezas associadas, aos incrementos entálpicos calculados para a presença do mesmo grupo no benzeno, (119.8 ± 1.2 kJ·mol⁻¹) ou no furano ^[9,18], como se pode ver pelo esquema apresentado na figura 5.6.

Usando os valores presentes na literatura para as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, do pirrole ^[11], 1-metilpirrole ^[13], pirrole-2-carbaldeído ^[19] e 1-metilpirrole-2-carbaldeído ^[19], é possível calcular o incremento entálpico para a presença do grupo –CHO no pirrole e no 1-metilpirrole, conforme representado na figura 5.6.

Tal como se verificou para os derivados ácidos, o grupo –CHO tem um efeito mais estabilizador no pirrole e indole, quando comparado com o tiofeno, furano e benzeno. No caso do pirrole, não se verificam diferenças entálpicas devido à presença simultânea dos grupos –CH₃ e –CHO em posição *orto*, no anel.

5.1.5. Indole carboxilatos

As estruturas moleculares, representadas na figura 4.11. (capítulo 4), foram otimizadas ao nível da teoria G3(MP2). Todas as moléculas apresentam uma estrutura planar, sendo esta a conformação que favorece a estabilização devido à interação hiperconjugativa envolvendo o par eletrónico não ligante do grupo carboxilato e o eletrão π deslocalizado no sistema de anel duplo. Para os isómeros-2 a conformação N–H,=O-*syn* é 4.4 kJ·mol⁻¹ mais estável do que a conformação N–H,=O-*anti*. Para os isómeros-3 a conformação mais estável é N–H,=O-*anti* para o 1*H*-indole-3-carboxilato de metilo (0.5 kJ·mol⁻¹ mais estável do que a conformação N–H,=O-*syn*) e N–H,=O-*syn* para o 1*H*-indole-3-carboxilato de etilo (0.1 kJ·mol⁻¹ mais estável do que a conformação N–H,=O-*anti*).

O grupo carboxilato é um substituinte que tem a capacidade de aceitar eletrões promovendo uma redistribuição dos eletrões π no anel indole, nomeadamente do par de eletrões π não ligantes do átomo de azoto do anel pirrole, originando mudanças no comprimento de ligação para o próprio substituinte.

Os pesos das estruturas de ressonância de Lewis representativos do híbrido ressonância resultante de tais interações eletrónicas podem ser diretamente obtidos por configuração de interação Hückel-Lewis ^[20,21] ou técnicas de projeção Hückel-Lewis ^[22], estando as mais importantes representadas na figura 5.7. e envolvem diretamente deslocalização do par eletrónico não ligante do átomo de azoto.

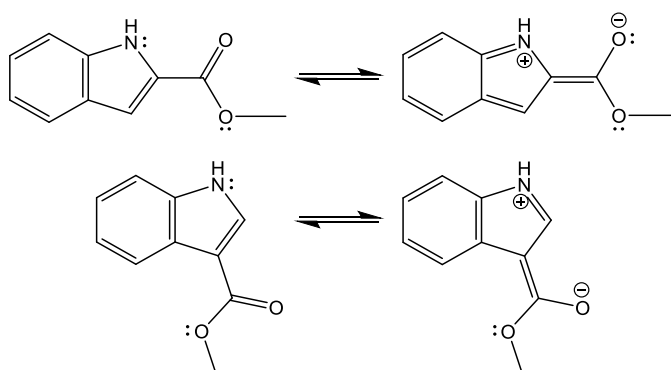


Figura 5.7. Estruturas de Lewis de ressonância mais importantes dos indoles carboxilatos.

A ligação entre o átomo de azoto e o anel benzenóide (C_b-N) tem um carácter de ligação dupla maior para os ésteres do ácido indole-2-carboxílico do que para os do ácido indole-3-carboxílico. A partir das estruturas otimizadas dessas moléculas verifica-se que o comprimento de ligação C_b-N é de 0.1370 nm para ambos os derivados do ácido indole-2-carboxílico, de 0.1381 nm e 0.1380 nm para indole-3-carboxilato de metilo e indole-3 carboxilato de etilo, respetivamente, e de 0.1375 nm para indole. Relativamente à outra ligação $C-N$ espera-se um maior carácter de ligação dupla nos isómeros-3 comparativamente aos isómeros-2. Este facto é corroborado pelos comprimentos de ligação maiores para os isómeros-2 (0.1374 nm), em comparação com os comprimentos de ligação menores dos isómeros-3 (0.1367 nm e 0.1366 nm, respetivamente, para os indolecarboxilatos de metilo e de etilo).

Da mesma forma, a ligação $C-C$ que liga ao anel benzenóide ($C3-C4$), a partir das principais estruturas de Lewis de ressonância, espera-se que tenha um carácter duplo mais acentuado para os derivados do ácido indole-2-carboxílico, sendo confirmado pelos respetivos comprimentos de ligação: 0.1421 nm para ambos os derivados do ácido indole-2-carboxílico, em comparação com (0.1434 e 0.1436) nm para o indole-3-carboxilato de metilo e para o indole-3-carboxilato de etilo, respetivamente, e de 0.1428 nm para o indole.

Na tabela 5.5. estão presentes as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, determinadas para os compostos estudados, bem como a diferença entre as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, determinadas experimental e computacionalmente.

Tabela 5.5. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para o indole-2-carboxilato de metilo, indole-3-carboxilato de metilo, indole-2-carboxilato de etilo e indole-3-carboxilato de etilo.

| Composto | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | | $\frac{\Delta^a}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|--------------------------------|---|------------------|--------------------------------------|
| | Experimental | G3(MP2) | |
| Indole-2-carboxilato de metilo | — | -206.4 ± 0.9 | — |
| Indole-3-carboxilato de metilo | -207.6 ± 3.7 | -207.9 ± 0.8 | 0.3 |
| Indole-2-carboxilato de etilo | -234.3 ± 2.4 | -238.6 ± 0.9 | 4.3 |
| Indole-3-carboxilato de etilo | — | -239.2 ± 1.1 | — |

$$^a \Delta = \Delta_f H_m^0(\text{experimental, g}) - \Delta_f H_m^0(\text{G3(MP2), g})$$

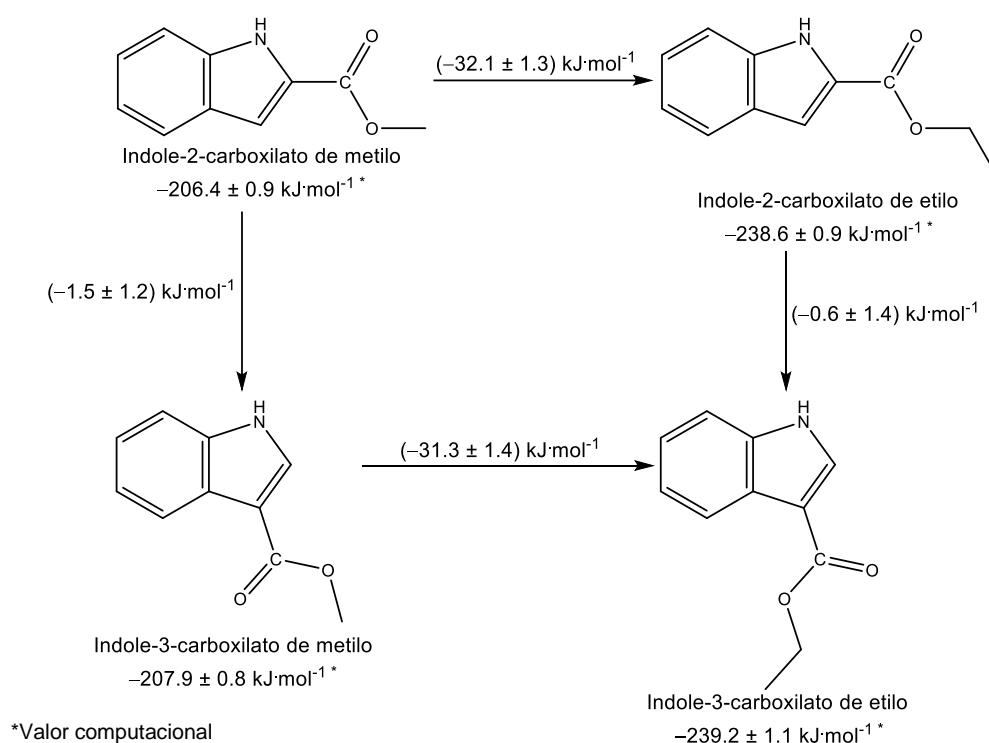


Figura 5.8. Incrementos entálpicos para a adição do grupo metileno na cadeia alifática no indole-2-carboxilato de alquila e indole-3-carboxilato de alquila. Entalpia de isomerização 2 \rightarrow 3 para os indolecarboxilatos de alquila.

O esquema apresentado na figura 5.8., mostra que o incremento entálpico para a substituição de um grupo metilo por um grupo etilo no indole-2-carboxilato de alquila ($-32.1 \pm 1.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) é igual, dentro da incerteza associada, à mesma substituição no indole-3-carboxilato de alquila ($-31.3 \pm 1.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Também foram calculadas as entalpias de isomerização, indole-2-carboxilato de metilo \rightarrow indole-3-carboxilato de

metilo e indole-2-carboxilato de etilo \rightarrow indole-3-carboxilato de etilo, que são iguais dentro das incertezas associadas a cada um desses valores.

Na figura 5.9. são calculados os incrementos entálpicos, utilizando os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, existentes na literatura para os derivados do tiofenocarboxilato de alquilo ^[23,24] e do pirrolearboxilato de alquilo ^[25].

Comparando os valores dos incrementos entálpicos relativos à adição do grupo metileno na posição 2 do tiofenocarboxilato, do pirrolearboxilato e do indolecarboxilato, verifica-se que estes são idênticos dentro da incerteza associada.

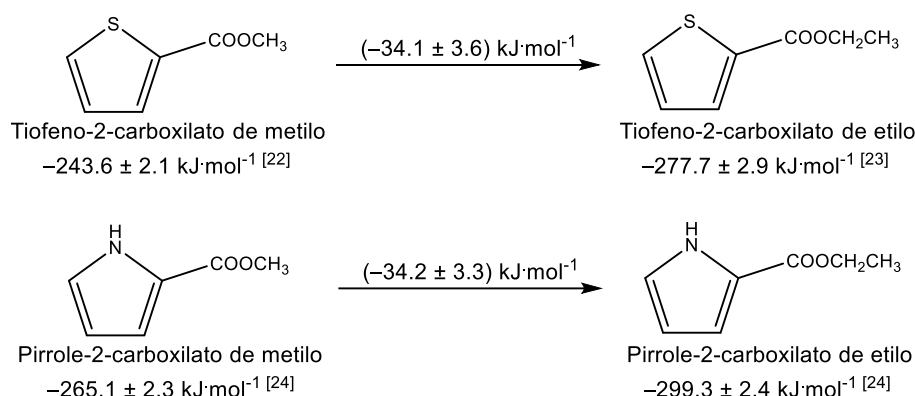


Figura 5.9. Incrementos entálpicos para a adição do grupo metileno na cadeia alifática no tiofeno-2-carboxilato de alquilo e pirrole-2-carboxilato de alquilo.

5.1.6. Indole-R-metanol e indole-R-etanol (R = 2; 3)

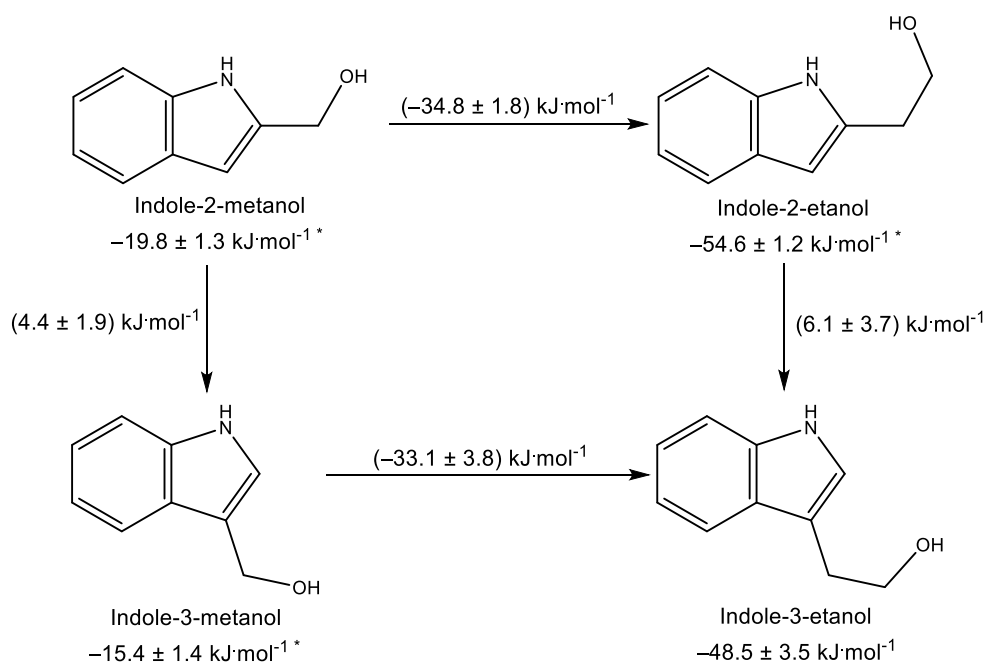
A entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15 \text{ K}$, do indole-3-etanol cujo estudo experimental foi realizado, bem como as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, para os quatro compostos determinadas por via computacional encontram-se apresentadas na tabela 5.6.

O valor da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, determinado experimentalmente e o obtido a partir de cálculos computacionais apresentam uma excelente concordância, o que confere confiança às estimativas deste parâmetro termodinâmico para os compostos que não foram estudados experimentalmente.

Como se pode observar na figura 4.14. (capítulo 4), nas moléculas de indole-R-metanol e indole-R-etanol (R = 2; 3), os grupos substituintes não são coplanares com o anel indole. Os ângulos correspondentes aos desvios observados à coplanaridade são 39.6° , 26.3° , 68.3° e 60.2° , respetivamente, para o indole-2-metanol, indole-3-metanol, indole-2-etanol e indole-3-etanol.

Tabela 5.6. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para o indole-2-metanol, indole-3-metanol, indole-2-etanol e indole-3-etanol.

| Composto | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | |
|------------------|---|-----------------|
| | Experimental | G3(MP2) |
| Indole-2-metanol | — | -19.8 ± 1.3 |
| Indole-3-metanol | — | -15.4 ± 1.4 |
| Indole-2-etanol | — | -54.6 ± 1.2 |
| Indole-3-etanol | -48.5 ± 3.5 | -48.5 ± 1.0 |



*Valor computacional

Figura 5.10. Incrementos entálpicos relativos à “adição” do grupo $-\text{CH}_2-$ no indole-2-metanol e no indole-3-metanol. Entalpia de isomerização $2 \rightarrow 3$ para o indole metanol e para o indole etanol.

Na figura 5.10. está representado um esquema que permite analisar a “adição” do grupo $-\text{CH}_2-$ na cadeia do substituinte, do indole-2-metanol e do indole-3-metanol. Verifica-se que as variações entálpicas relativas ao aumento da cadeia carbonada do substituinte no indole-2-metanol e no indole-3-metanol são iguais, dentro da incerteza associada.

O valor do incremento entálpico relativo à “adição” do grupo metileno na molécula de indole-2-metanol é semelhante ao valor do incremento entálpico correspondente à

presença do mesmo grupo no indole-2-carboxilato de metilo para se obter o indole-2-carboxilato de etilo ($(-31.1 \pm 1.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Relativamente ao valor do incremento entálpico associado à mesma introdução no indole-3-metanol, este é concordante com o valor da variação entálpica relativo à transformação: indole-3-carboxilato de metilo \rightarrow indole-3-carboxilato de etilo que tem o valor de $(-31.3 \pm 1.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Para os derivados do tiofeno ^[23,26], em o que as variações entálpicas são apresentadas nas figuras 5.9 e 5.11., os valores dos incrementos entálpicos relativos à “adição” do grupo metileno no tiofeno-2-carboxilato de metilo ($-34.1 \pm 3.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, no tiofeno-2-acetato de metilo ($-31.5 \pm 3.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ são idênticos ao valor correspondente à mesma substituição no indole-2-metanol. O valor do incremento entálpico da adição do grupo $-\text{CH}_2-$ no tiofeno-3-acetato de metilo ($-28.1 \pm 3.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ também se encontra próximo do valor do incremento entálpico da relativo à transformação do indole-3-metanol \rightarrow indole-3-etanol.

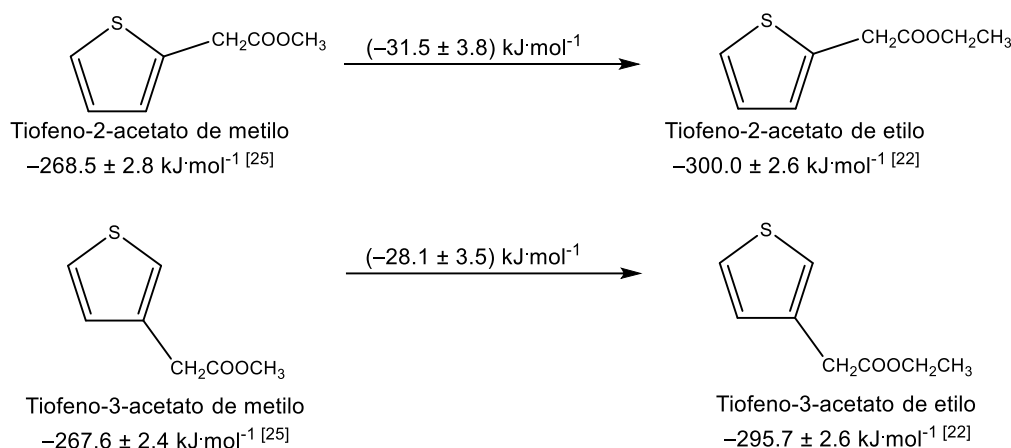


Figura 5.11. Incrementos entálpicos relativos à introdução do grupo $-\text{CH}_2-$ no tiofeno-2-carboxilato e 2- e 3-tiofenoacetato de alquilo (alquilo = metilo ou etilo).

Relativamente aos derivados do pirrole (figura 5.9.), no que concerne à “adição” do grupo $-\text{CH}_2-$ na cadeia carbonada do substituinte no pirrole-2-carboxilato de metilo, o valor do respetivo incremento entálpico ($-34.2 \pm 3.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ é idêntico ao valor correspondente à mesma “adição” no indole-2-metanol.

Analisando todos os sistemas referidos anteriormente pode-se concluir que os valores dos incrementos entálpicos relativos ao aumento da cadeia carbonada do substituinte no anel heterocíclico (N ou S como heteroátomos) são muito próximos. Comparando estes valores com o valor do incremento entálpico associado à “adição” do grupo metileno na molécula de metanol ^[9] (figura 5.12.), verifica-se que são semelhantes.

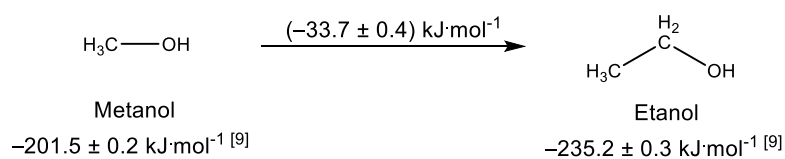


Figura 5.12. Incremento entálpico correspondente à introdução do grupo $-\text{CH}_2-$ no metanol.

Analisando os resultados obtidos por métodos computacionais, podemos observar que a entalpia de isomerização indole-2-metanol \rightarrow indole-3-metanol é de $(4.4 \pm 1.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e a isomerização indole-2-etanol \rightarrow indole-3-etanol é de $(6.1 \pm 3.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, havendo uma pequena estabilização entálpica dos isómeros 2-substituídos comparativamente aos 3-substituídos.

5.2. Imidazoles

5.2.1. 2-R-imidazole, 4-R-imidazole e 4-R-2-fenilimidazole (R = CH₃; C₂H₅)

No âmbito deste trabalho, os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, registados na tabela 5.7., foram apenas determinados por via computacional. O estudo experimental destes compostos não foi efetuado por não se encontrarem disponíveis comercialmente ou não ter sido obtido o grau de pureza necessário, conforme se referiu no capítulo 4 (secção 4.2.1.). Da análise dos valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, estimados computacionalmente para o 2-metilimidazole e para o 2-etilimidazole é evidente a concordância com os existentes na literatura ^[27], o que confere fiabilidade aos valores estimados para estes compostos.

Tabela 5.7. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais para o 2-metilimidazole, 4-metilimidazole, 2-etilimidazole, 4-etilimidazole, 4-metil-2-fenilimidazole e 4-etil-2-fenilimidazole.

| Composto | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | $\frac{\Delta^a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--------------------------|---|-----------------|--|
| | Experimental | G3(MP2) | |
| 2-Metilimidazole | 89.8 ± 1.1 ^[27] | 88.1 ± 1.8 | 1.7 |
| 4-Metilimidazole | — | 91.9 ± 1.8 | — |
| 2-Etilimidazole | 68.3 ± 1.3 ^[27] | 68.8 ± 2.4 | -0.5 |
| 4-Etilimidazole | — | 73.6 ± 2.3 | — |
| 4-Metil-2-fenilimidazole | — | 179.3 ± 1.3 | — |
| 4-Etil-2-fenilimidazole | — | 160.6 ± 1.8 | — |

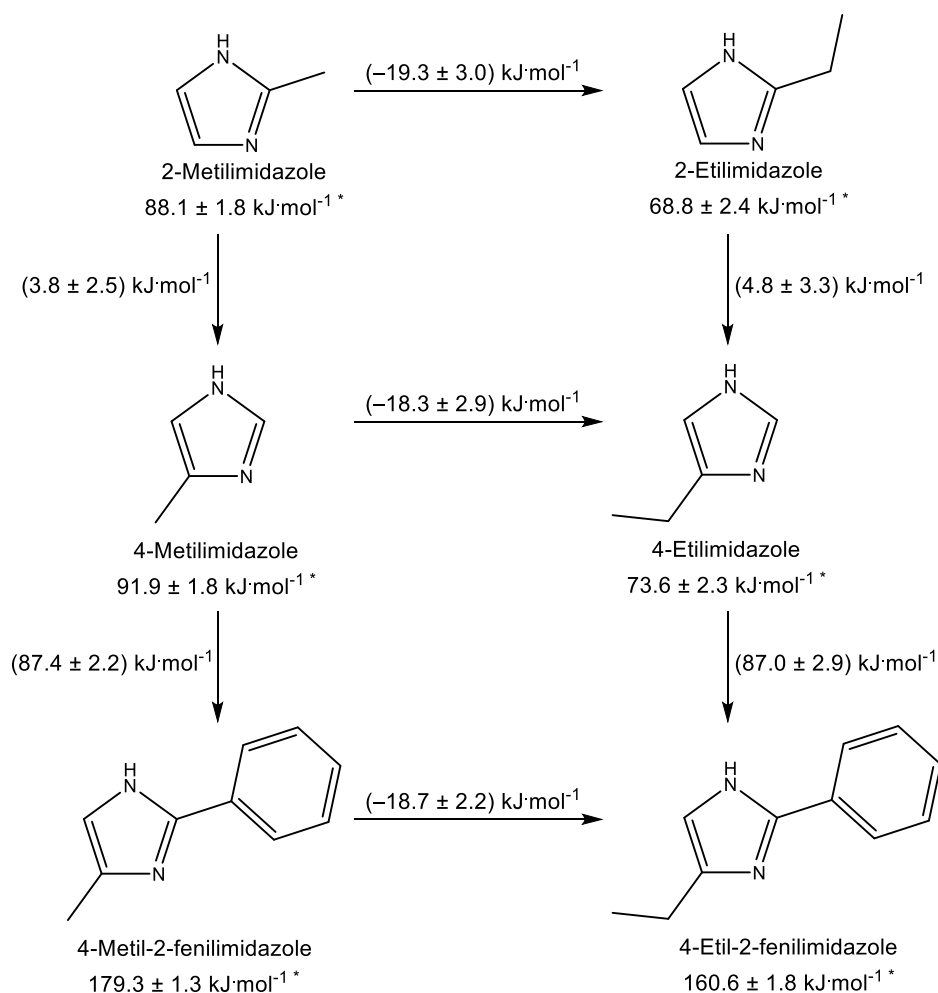
^a $\Delta = \Delta_f H_m^0(\text{experimental}, g) - \Delta_f H_m^0(\text{G3(MP2)}, g)$

A entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, do 4-metilimidazole foi determinada experimentalmente, tendo-se obtido o seguinte valor: $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0 = 87.4 \pm 0.8$ kJ·mol⁻¹. Usando o valor computacional estimado para a entalpia molar de formação, no estado gasoso, é possível estimar o correspondente valor da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, $\Delta_f H_m^0(\text{cr}) = [4.5 \pm 2.0]$ kJ·mol⁻¹.

Como se pode observar através da figura 4.15. (capítulo 4), a conformação mais estável para as moléculas de 2-metilimidazole, 4-metilimidazole e 4-etilimidazole consiste numa geometria planar entre o anel imidazole e o substituinte. Para o 2-

etilimidazole o grupo etilo encontra-se rodado em torno da ligação C–C, sendo o respetivo desvio à coplanaridade 34.6° . Por sua vez, os derivados 4-metil-2-fenilimidazole e 4-etil-2-fenilimidazole apresentam uma conformação mais estável com o anel benzénico rodado em torno da ligação C–C, não sendo coplanar com o anel imidazole. O ângulo correspondente ao desvio observado à coplanaridade é 22.8° para o 4-metil-2-fenilimidazole e para 4-etil-2-fenilimidazole.

Na figura 5.13. está representado um esquema que permite analisar o aumento da cadeia do substituinte alquílico nas moléculas 2- e 4-metilimidazole e 4-metil-2-fenilimidazole e a presença do grupo fenilo nos derivados 4-metil- e 4-etilimidazole. Verifica-se que os valores dos incrementos entálpicos relativos à introdução do grupo metileno na cadeia alquílica do 2-metilimidazole, 4-metilimidazole e 4-metil-2-fenilimidazole são idênticos.



*Valor computacional

Figura 5.13. Incrementos entálpicos relativos à introdução do grupo $-\text{CH}_2-$ nas moléculas 2- e 4-metilimidazole e 4-metil-2-fenilimidazole e à introdução do grupo fenil nas moléculas 4-metil- e 4-etilimidazole. Entalpia de isomerização 2 \rightarrow 4 para o metilimidazole e etilimidazole.

Da análise do esquema da figura 5.13., é ainda de salientar que as contribuições entálpicas associadas à isomerização de 2-metilimidazole \rightarrow 4-metilimidazole e à de 2-etilimidazole \rightarrow 4-etilimidazole, podem ser consideradas iguais dentro das incertezas, indicando uma ligeira estabilização entálpica dos isómeros 2-substituídos comparativamente aos 4-substituídos.

Considerando outros derivados do imidazole ^[28,29], representados na figura 5.14., observa-se que os valores dos incrementos entálpicos correspondentes às transformações 2-metilbenzimidazole \rightarrow 2-etilbenzimidazole e 2-fenilbenzimidazole \rightarrow 2-benzilbenzimidazole são semelhantes aos obtidos para os compostos referidos anteriormente.

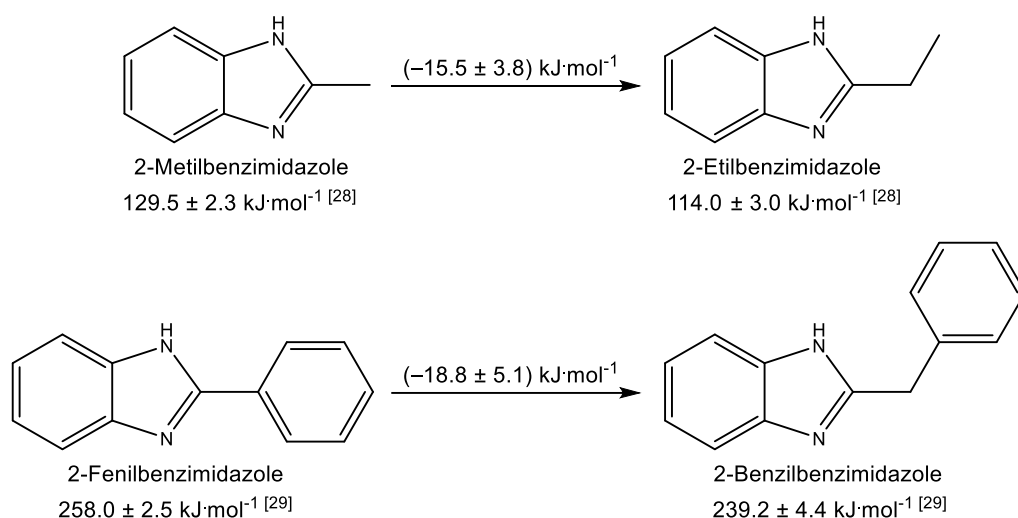


Figura 5.14. Incrementos entálpicos relativos às transformações: 2-metilbenzimidazole \rightarrow 2-etilbenzimidazole e 2-fenilbenzimidazole \rightarrow 2-benzilbenzimidazole.

Uma análise comparativa para outros compostos estudados anteriormente, entre os quais, tolueno ^[9] \rightarrow etilbenzeno ^[9], 2-metilpiridina ^[9] \rightarrow 2-etilpiridina ^[5] e 4-metilpiridina ^[9] \rightarrow 4-etilpiridina ^[5], cujos incrementos entálpicos calculados para a adição de um grupo metileno são, respetivamente, $(-20.5 \pm 1.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $(-19.8 \pm 2.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $(-23.1 \pm 3.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, permite verificar que a “introdução” do grupo metileno apresenta sempre o mesmo valor, próximo de $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Existem estudos que descrevem que a entrada sucessiva de um grupo metileno em cadeias lineares alquílicas é cerca de $20.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[30], o mesmo se verifica para os alquilbenzenos e alquiltiofenos ^[31].

Na figura 5.15. é apresentado um esquema em que se calculam os valores dos incrementos entálpicos relativos à introdução do grupo fenilo para outros compostos derivados do imidazole ^[32,33] e para o indole.

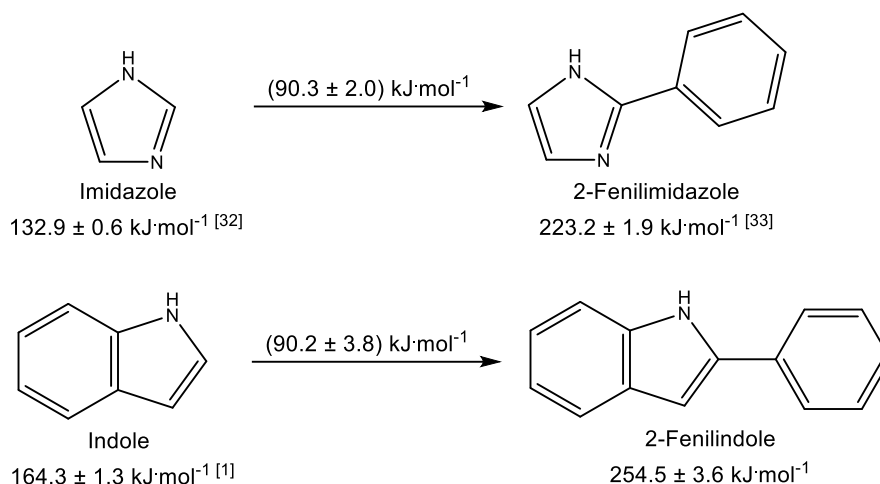


Figura 5.15. Incrementos entálpicos relativos à presença do grupo fenilo no imidazole e no indole.

Os valores obtidos para os incrementos entálpicos devido à adição do grupo fenilo no imidazole, indole, 4-metilimidazole e 4-etilimidazole são semelhantes (cerca de $90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

5.2.2. Cianoimidazoles e dicianoimidazoles

Relativamente a este grupo de compostos apenas foi determinado experimentalmente a entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, o 4,5-dicianoimidazole, devido aos restantes terem um preço elevado, um grau de pureza muito baixo ou nem sequer estarem disponíveis comercialmente, como foi referido no capítulo 4 (secção 4.2.2.).

Como se pode observar através da figura 4.16. (capítulo 4), a conformação mais estável para as seis moléculas estudadas consiste numa geometria planar.

Na tabela 5.8., apresentam-se os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15 \text{ K}$, determinadas computacionalmente, recorrendo aos métodos B3LYP e G3, para os seis compostos estudados, bem como o valor da entalpia molar de formação padrão para o 4,5-dicianoimidazole, no estado gasoso, obtido por via experimental.

Analisando os resultados obtidos a partir das duas abordagens computacionais para 4,5-dicianoimidazole, evidência-se uma consistência entre os mesmos, sendo de salientar a concordância existente com o valor determinado experimentalmente. Na verdade, tanto o método B3LYP como o G3 conduzem a estimativas de entalpias de formação idênticas para os compostos estudados. A pequena diferença na entalpia

molar de formação padrão, no estado gasoso, entre o 2,4- e 4,5-dicianoimidazole sugere que as interações entre os grupos ciano devem ser desprezáveis.

Tabela 5.8. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para os cianoimidazoles e dicianoimidazoles estudados.

| Composto | | $\Delta_f H_m^0(g)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | Δ^a $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |
|----------------------|-------------------|--|-----------------|---|--------------|
| | | Experimental | B3LYP | B3LYP | G3 |
| 2-Cianoimidazole | — | | 279.5 ± 1.7 | 279.8 ± 0.9 | — |
| 4-Cianoimidazole | — | | 267.3 ± 1.3 | 269.0 ± 0.9 | — |
| 5-Cianoimidazole | — | | 268.3 ± 1.3 | 271.7 ± 0.9 | — |
| 2,4-Dicianoimidazole | — | | 425.5 ± 1.5 | 425.8 ± 1.0 | — |
| 2,5-Dicianoimidazole | — | | 427.5 ± 1.5 | 429.5 ± 1.0 | — |
| 4,5-Dicianoimidazole | 425.2 ± 1.4^b | | 421.1 ± 1.4 | 422.5 ± 1.4 | 4.1 2.7 |

^a $\Delta = \Delta_f H_m^0(\text{experimental}, g) - \Delta_f H_m^0(\text{computacional}, g)$

^b Cálculo efetuado usando o valor da entalpia molar de sublimação padrão existente na literatura [34].

O anel imidazole tem seis elétrons π organizados circularmente, o que está de acordo com a regra de Hückel, podendo ser classificado como um sistema aromático. O grupo ciano é um aceitador de elétrons π , como tal, a presença deste grupo no imidazole irá afetar a aromaticidade do mesmo. Estudos feitos por outro investigador [35], permitem avaliar o efeito da adição do grupo ciano na aromaticidade do anel imidazole, sendo feita para isso uma análise das propriedades magnéticas deste núcleo através do cálculo dos desvios químicos independentes do núcleo (NICS), apresentados na tabela 4.85. (capítulo 4), para os compostos estudados. A partir da análise desses resultados conclui-se que todos estes sistemas são aromáticos e que a introdução do grupo ciano provoca um aumento do caráter aromático.

Além dos critérios magnéticos de aromaticidade, o comportamento aromático também pode ser caracterizado com base em critérios energéticos alternativos, para isso foram usadas reações isodésmicas de separação das ligações (BSR), em que a entalpia de separação das ligações é considerada como uma medida do efeito da deslocalização circular de elétrons, isto é, do efeito de estabilização aromática. As entalpias de separação das ligações obtidas a partir de cálculos G3, $367.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o 2,4-dicianoimidazole, $363.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o 2,5-dicianoimidazole e $370.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o 4,5-dicianoimidazole, indicam claramente que estes sistemas são estabilizados pela deslocalização circular de elétrons π . Estes valores indicam que o

4,5-dicianoimidazole é o isómero mais estável, enquanto 2,5-dicianoimidazole é o menos estável. Para efeitos de comparação, também foram calculadas as entalpias referentes às BSR, ao mesmo nível da teoria, para o imidazole $260.86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, e para os isómeros mono-substituídos: $314.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o 2-cianoimidazole, $325.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o 4-cianoimidazole e $322.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o 5-cianoimidazole. Verifica-se que o 4-cianoimidazole é o isómero mais estável e o 2-cianoimidazole o menos estável.

Em ambos os casos, estes resultados indicam uma maior estabilização aromática dos isómeros di-substituídos, relativamente aos isómeros mono-substituídos e ao imidazole não-substituído. Pode-se assim concluir, que a presença do substituinte $-\text{CN}$ origina um aumento da aromaticidade do anel, bem como um aumento da estabilidade do mesmo.

Devido à migração do átomo de hidrogénio nos átomos de azoto do anel imidazole, podem existir formas tautoméricas, o que se verifica com o 4- e 5-cianoimidazole e com o 2,4- e 2,5-dicianoimidazole. Os tautómeros (figura 5.16.), 4-, 5-cianoimidazole e 2,4-, 2,5-dicianoimidazole são indistinguíveis devido à simetria do anel de imidazole, mas estes tautómeros não têm a mesma estabilidade, como já foi referido anteriormente, sendo considerado o 4-cianoimidazole e o 2,4-dicianoimidazole as formas tautoméricas mais estáveis.

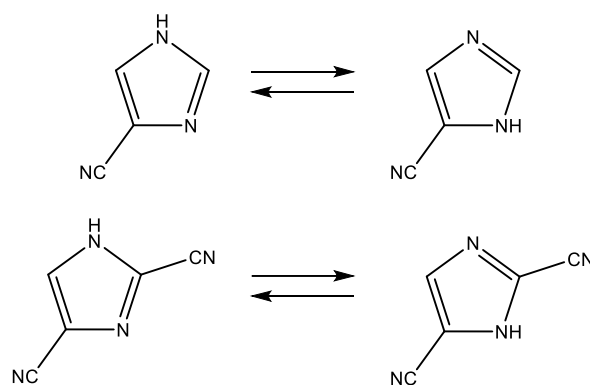


Figura 5.16. Equilíbrio tautomérico: 4(5)-cianoimidazole e 2,4(2,5)-dicianoimidazole.

Adicionalmente, foi explorada a relação entre as características energéticas e estruturais moleculares das duas formas tautoméricas em fase gasosa, tendo em conta as estruturas moleculares, entalpias relativas, energias relativas Gibbs e percentagens molares calculados para ambos os tautómeros. Os detalhes da análise conformacional realizada, entalpias e entropias padrão absolutas, e as correspondentes entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15 \text{ K}$, e as composições conformacionais, encontram-se nas tabelas 4.86. e 4.87. do

capítulo 4. Com base nestes cálculos, os tautómeros de 4(5)-nitroimidazole e de 2,4(2,5)-dicianoimidazole, existem numa proporção 72/28 e 80/20, respetivamente.

Analisando os resultados anteriores conclui-se que são concordantes entre eles, sendo os tautómeros que apresentam maior estabilidade, em fase gasosa, o 4-cianoimidazole e o 2,4-dicianoimidazole.

5.2.3. Nitroimidazoles

Na tabela 5.9., estão presentes as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, determinadas computacionalmente para os compostos estudados, além da entalpia molar de formação padrão do 4-nitroimidazole, no estado gasoso, determinada por via experimental.

Tabela 5.9. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para o 2-nitroimidazole, 4-nitroimidazole e 5-nitroimidazole.

| Composto | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | $\frac{\Delta^a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|------------------|---|-----------------|--|
| | Experimental | G3 | |
| 2-Nitroimidazole | — | 131.2 ± 1.2 | — |
| 4-Nitroimidazole | 116.9 ± 2.9 | 123.8 ± 1.5 | -6.9 |
| 5-Nitroimidazole | — | 123.7 ± 1.5 | — |

$$^a \Delta = \Delta_f H_m^0(\text{experimental, g}) - \Delta_f H_m^0(\text{G3, g})$$

Da análise destes resultados pode-se concluir que os valores determinados experimental e computacionalmente para o 4-nitroimidazole apresentam uma diferença inferior a $7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ podendo considerar-se razoavelmente concordantes.

Como se pode ver na figura 4.17. (capítulo 4), todas as moléculas estudadas apresentam uma estrutura plana, nas suas conformações mais estáveis, sendo esta a conformação que permite uma maior deslocalização eletrónica que engloba o anel imidazole e o substituinte nitro. O grupo $-\text{NO}_2$ é um forte aceitador de eletrões π e também um forte atrator de eletrões σ por efeito indutivo, promovendo a redistribuição dos eletrões no anel imidazole. Geralmente, o imidazole tem dois tautómeros indistinguíveis, em que o átomo de hidrogénio se move rapidamente entre os átomos de azoto.

Quando ocorre uma substituição nos átomos de carbono do anel imidazole, os dois isómeros substituídos na posição 4- e 5- ainda são tautómeros anelares, ligados

por um equilíbrio tautomérico prototrópico, mas que já não são indistinguíveis (figura 5.17.) e, geralmente, são energeticamente equivalentes, dependendo da natureza do substituinte. No caso do substituinte ser o grupo NO_2 , o tautómero mais estável é o 4-nitroimidazole quer no estado cristalino ^[36-38], quer em solução ^[36-39], mas na fase gasosa, ambos os tautómeros são igualmente estáveis.

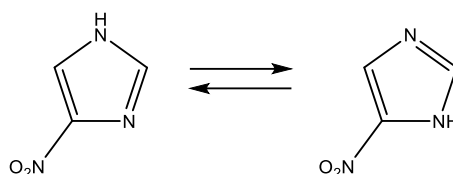


Figura 5.17. Equilíbrio tautomérico para o 4(5)-nitroimidazole.

As geometrias optimizadas dos dois tautómeros apresentam algumas diferenças estruturais, sendo a mais notável relativa à orientação do grupo nitro. A ligação estabelecida entre este grupo e o anel é distorcida na direção do átomo de azoto, havendo uma maior distorção no 5-nitroimidazole. Este efeito é evidenciado através dos ângulos formados pela ligação C–N exocíclica e as ligações adjacentes do anel (figura 5.18.). Em ambos os casos, a ligação ao grupo nitro é distorcida na direção do átomo de azoto pertencente ao anel que se encontra mais próximo do substituinte.

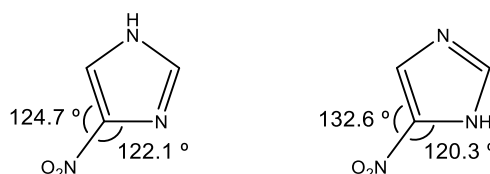


Figura 5.18. Ângulos formados entre a ligação C–N exocíclica e as ligações adjacentes do anel.

Estas diferenças estruturais originam momentos dipolares diferentes para ambos os tautómeros. Foram determinados, por outro investigador ^[40], os momentos dipolares para o 4-nitroimidazole, 8.1 D, sendo este muito superior ao determinado para 5-nitroimidazole, 4.0 D, valores estes compatíveis com a maior estabilidade do 4-nitroimidazole em solução.

No entanto, independentemente das diferenças estruturais, a energia determinada para ambos os tautómeros é muito próxima, o que parece não estar de acordo com os efeitos energéticos associados aos diferentes parâmetros estruturais. Foram determinadas as energias dos dois tautómeros ^[40], caso o grupo nitro estivesse numa posição perpendicular ao plano do anel e verificou-se que o 4-nitroimidazole é mais estável $19.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ do que o 5-nitroimidazole. A proximidade entre a energia dos dois

tautómeros é devida a diferenças na estabilização originadas pelas interações eletrónicas envolvendo o substituinte e o anel.

A ligação C–N exocíclica tem um comprimento de ligação ligeiramente diferente nos dois tautómeros, 0.1442 nm no 4-nitroimidazole e 0.1425 nm no 5-nitroimidazole, enquanto que para as estruturas optimizadas, com o grupo nitro a manter-se numa posição perpendicular ao anel, são 0.1447 nm e 0.1443 nm, respetivamente, para 4- e 5-nitroimidazole. A ligação C–N exocíclica para os sistemas estudados é ligeiramente menor nas conformações planares. A ordem de ligação da ligação C–N exocíclica, determinada por outro investigador ^[40], é de 1.05 para o 4-nitroimidazole e 1.13 para 5-nitroimidazole, reforçando assim que as diferentes interações entre o anel e o substituinte podem ser responsáveis pela energética observada.

Adicionalmente, foi explorada a relação entre as características energéticas e estruturais das duas formas tautoméricas em fase gasosa, tendo em conta as estruturas moleculares, entalpias relativas, energias relativas Gibbs e percentagens molares calculados para ambos os tautómeros. Os detalhes da análise conformacional realizada, entalpias e entropias padrão absolutas, e as correspondentes entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, e as composições conformacionais, encontram-se nas tabelas 4.98. e 4.99. do capítulo 4. Com base nestes cálculos os tautómeros 4(5)-nitroimidazole, existem numa proporção 54/46 e a constante de equilíbrio de tautomerização tem o valor de $K_T = 0.85$, sendo este valor concordante com o determinado por outros autores ^[41].

Após a análise de todos os resultados anteriores, considera-se que os dois tautómeros são igualmente estáveis na fase gasosa, o que está de acordo com alguns estudos publicados por outros autores ^[41,42].

5.3. Triazoles

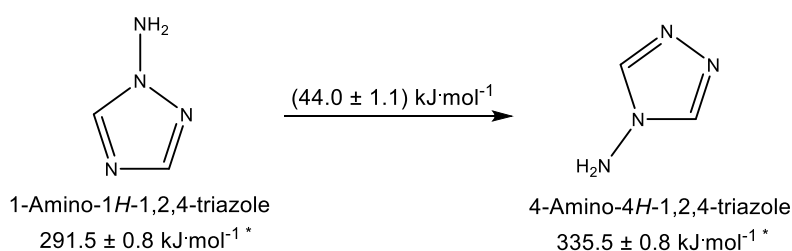
5.3.1. 1-Amino-1*H*-1,2,4-triazole e 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole

Relativamente a este grupo de compostos, apenas foi determinada experimentalmente a entalpia molar de sublimação padrão do 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, pois a quantidade de composto não era suficiente para a realização dos ensaios de combustão. Os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, obtidos computacionalmente, são apresentados na tabela 5.10.

Tabela 5.10. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, obtidos computacionalmente para o 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole.

| Composto | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ G3(MP2) |
|------------------------------------|--|
| 1-amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | 291.5 ± 0.8 |
| 4-amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triazole | 335.5 ± 0.8 |

O valor obtido experimentalmente para a entalpia molar de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, do 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole é: $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^0 = 109.6 \pm 1.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Usando o valor calculado para a entalpia molar de formação, no estado gasoso, deste composto é possível estimar o seu valor da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, $\Delta_f H_m^0(\text{cr}) = [225.9 \pm 1.7] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



*Valor computacional

Figura 5.19. Entalpia de isomerização 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole \rightarrow 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole.

A análise dos resultados de $\Delta_f H_m^0(g)$, obtidos por métodos computacionais, permite determinar a entalpia de isomerização 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole \rightarrow 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole, $(44.0 \pm 1.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, apontando para uma maior estabilidade do isómero 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole.

Como se pode observar através da figura 4.18. (capítulo 4), a conformação mais estável para as duas moléculas estudadas consiste numa geometria planar em que o grupo amina se apresenta rodado em torno da ligação N–N, encontrando-se os átomos de hidrogénio em posições inferior e superior ao plano do anel. O facto de o grupo amina estar rodado em torno da ligação exocíclica diminui a possibilidade do par de eletrões não-ligantes ser deslocalizado para o anel. Esta rotação em torno da ligação N–N deve-se, provavelmente, à repulsão entre o par de eletrões não-ligantes e os eletrões π do átomo de azoto, pertencente ao anel, ao qual está ligado o grupo amina ^[43]. Esta repulsão é comprovada pelos comprimentos de ligação entre o átomo de azoto do grupo amina e o átomo de azoto pertencente ao anel: 0.1396 nm e 0.1404 nm, respetivamente, para o 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole e para o 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (valores ligeiramente inferiores ao comprimento de ligação de uma ligação simples, o que está de acordo com outros estudos já publicados ^[44,45]). Verifica-se ainda que o comprimento da ligação, obtido neste trabalho, N₁–N₂ no isómero 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole (0.1350 nm) é inferior ao do isómero 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole (0.1388 nm), o que está de acordo com os estudos efetuados por Palmer e Christen ^[45].

A diferente estabilidade dos dois isómeros poderá estar relacionada com os efeitos energéticos que resultam da interação entre os átomos de azoto pertencentes ao anel e o grupo amina, ou seja, a deslocalização eletrónica no anel é diferente em ambos os compostos devido às ligações adjacentes ao grupo substituinte serem diferentes, ou seja, esta interação é superior no caso do 1-amino-1*H*-1,2,4-triazole devido a uma das ligações adjacentes ser efetuada com um átomo de azoto. O mesmo acontece com as aminopiridinas e aminopirimidinas, Ribeiro da Silva *et al.* ^[46] consideraram que à medida que a conjugação entre os átomos de azoto do anel e o grupo amina aumenta, a densidade eletrónica dos átomos de azoto pertencentes ao anel também aumenta e a do grupo amina diminui. Existem estudos ^[46,47] que fazem a comparação entre a estabilidade dos isómeros 2-,3- e 4-aminopiridina, e comprovam que o isómero 2-aminopiridina é o mais estável devido a uma das ligações adjacentes do grupo amina ser efetuada com um átomo de azoto pertencente ao anel.

5.3.2. 3-, 5-Amino-1*H*-1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole

Na tabela 5.11. apresentam-se as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, determinadas para os três compostos estudados, bem como as diferenças entre os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, determinados experimental e computacionalmente.

Os valores experimentais apresentam uma elevada concordância com os valores estimados computacionalmente, o que dá confiança à estimativa efetuada para o valor do composto cujo estudo experimental não foi efetuado.

Tabela 5.11. Valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, experimentais e computacionais, para o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole, 5-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole.

| Composto | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | | $\frac{\Delta^a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|---|-----------------|--|
| | Experimental | G3(MP2) | |
| 3-Amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | 181.0 ± 1.1 | 182.4 ± 0.8 | -1.4 |
| 5-Amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | — | 186.8 ± 0.8 | — |
| 3,5-Diamino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | 178.9 ± 3.1 | 175.2 ± 1.3 | 3.7 |

$$^a \Delta = \Delta_f H_m^0(\text{experimental}, g) - \Delta_f H_m^0(\text{G3(MP2)}, g)$$

Embora o valor da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, do 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole já tivesse sido determinado por outro autor ^[48], procedeu-se à sua redeterminação tendo-se obtido o seguinte valor: $\Delta_f H_m^0(\text{cr}) = 69.1 \pm 0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, sendo este menor $7.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ do que o valor já existente na literatura.

A partir dos valores das entalpias molares de formação padrão determinados experimentalmente e do valor da existente na literatura para o 1,2,4-triazole ^[49], é possível calcular os incrementos entálpicos para a presença do grupo amina nas posições 3 e 3,5 do 1,2,4-triazole, como se pode ver no esquema da figura 5.20. Com base nos valores dos incrementos obtidos e do valor para o 1,2,4-triazole, foi estimado o valor da entalpia molar de formação padrão para o 5-amino-1*H*-1,2,4-triazole, tendo-se obtido o seguinte valor: $\Delta_f H^0(g) = (185.5 \pm 4.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este valor é concordante com o determinado por via computacional, dentro da incerteza associada.

Analisando os resultados obtidos por métodos computacionais, podemos observar que a entalpia de isomerização 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole \rightarrow 5-amino-1*H*-1,2,4-triazole é de $(4.4 \pm 1.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, em que o isómero 3-substituído é ligeiramente mais estável do que o 5-substituído.

A conformação mais estável para as moléculas estudadas encontra-se representada na figura 4.19., o 3-amino-1*H*-1,2,4-triazole apresenta uma geometria planar, enquanto que nas moléculas 5-amino-1*H*-1,2,4-triazole e 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole os átomos de hidrogénio do grupo $-\text{NH}_2$ que estão posicionados fora do plano, do mesmo lado do anel.

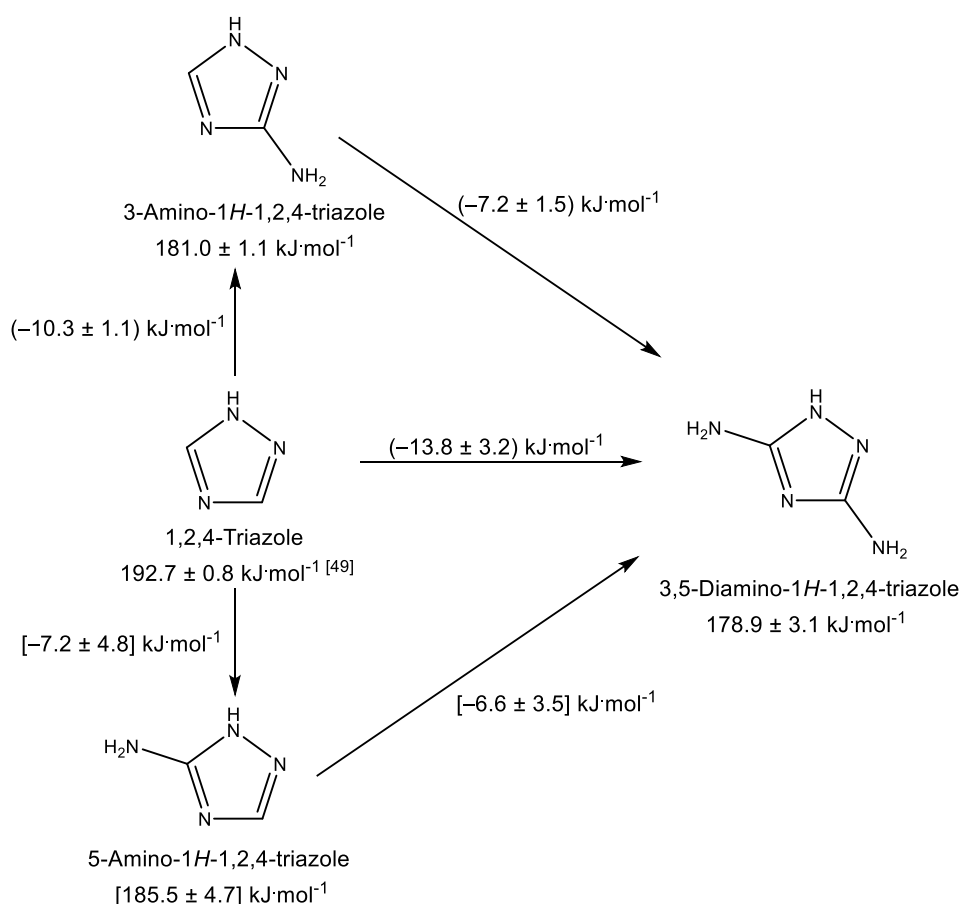


Figura 5.20. Incrementos entálpicos relativos à adição do grupo amina nas posições 3 e 3,5 do 1,2,4-triazole.

A diferente estabilidade destas moléculas estará relacionada com os efeitos energéticos resultantes da interação entre os átomos de azoto pertencentes ao anel e o(s) grupo(s) amina [46,47]. Embora os dois isómeros conjuguem com o mesmo número de átomos de azoto (dois átomos de azoto) pertencentes ao anel, o isómero-3 é ligeiramente mais estável do que o isómero-5, podendo esta diferença ser justificada pelo facto de no isómero-5 um dos átomos de azoto adjacente ao grupo amina se encontrar ligado a um átomo de hidrogénio, o que pode significar a existência de uma maior conjugação eletrónica entre os átomos de azoto pertencentes ao anel e o grupo amina no isómero-3. Outros autores [50] concluíram que a doação de eletrões do grupo amina aumenta com o aumento da planaridade do grupo amina, o que é consistente com a maior estabilidade do isómero-3 relativamente ao isómero-5.

Referências

- [1] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.I.T.A. Cabral, J.R.B. Gomes, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 12263–12269.
- [2] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.I.T.A. Cabral, J.R.B. Gomes, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 1193–1198.
- [3] P. Scharfenberg, B. Rozsondai, I. Hargittai, *Z. Naturforsch.* 35a (1980) 431–436.
- [4] W.J. Hehre, L. Radom, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 311–321.
- [5] V.M.F. Morais, M.S. Miranda, M.A.R. Matos, *Org. Biomol. Chem.* 1 (2003) 4329–4334.
- [6] W. Fabian, *Z. Naturforsch.* 42 (1987) 641–644.
- [7] W.N. Hubbard, D.W. Scott, F.R. Frow, G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 5855–5857.
- [8] M. Temprado, M.V. Roux, P. Jiménez, J.Z. Dávalos, R. Notario, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 11173–11180.
- [9] J.B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*; Vol. 1. TRC Data Series: College Station, TX (1994)
- [10] M.V. Roux, M. Temprado, P. Jiménez, J.Z. Dávalos, R. Notario R., *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 11460–11471
- [11] D.W. Scott, W.T. Berg, I.A. Hossenlopp, W.N. Hubbard, J.F. Messerly, S.S. Todd, D.R. Douslin, J.P. McCullough, G. Waddington, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2263–2270.
- [12] A.F.L.O.M. Santos, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 9741–9750.
- [13] W.D. Good, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 28–31.
- [14] F. Ramos, H. Flores, A. Rojas, J.M. Hernández-Pérez, E.A. Camarillo, M.P. Amador, *J. Chem. Thermodyn.* 97 (2016) 297–306.
- [15] A.F.L.O.M. Santos, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 12549–12557.
- [16] P.T. Kaye, R. Macrae, G.D. Meakins, C. H. Patterson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1980) 1631–1635.
- [17] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.F.L.O.M. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 917–923.
- [18] M.A.V. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 26–29.

-
- [19] A.F.L.O.M. Santos, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 12549–12557.
 - [20] S. Humbel, *J. Chem. Educ.* 84 (2007) 1056–1061.
 - [21] D. Hagebaum-Reignier, R. Girardi, Y. Carissan, S. Humbel, *J. Mol. Struct. Theochem.* 817 (2007) 99–109.
 - [22] Y. Carissan, D. Hagebaum-Reignier, N. Goudard, S. Humbel, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 13256–13262.
 - [23] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.F.L.O.M. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 926–931.
 - [24] A.F.L.O.M. Santos, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Chem. Thermodyn.* 58 (2013) 476–478.
 - [25] A.F.L.O.M. Santos, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 5195–5204.
 - [26] M.V. Roux, M. Temprado, P. Jiménez, R. Notário, J.S. Chickos, A.F.L.O.M. Santos, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 11084–11092.
 - [27] P. Jimenez, M.V. Roux, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* 24 (1992) 1145–1149.
 - [28] P. Jiménez, M.V. Roux, J.Z. Dávalos, M. Temprado, M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, P. Cabildo, R.M. Claramunt, O. Mó, M. Yáñez, J. Elguero, *Mol. Phys.* 102 (2004) 711–721.
 - [29] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, J. Elguer, P. Jiménez, M.V. Roux, J.Z. Dávalos, M. Temprado, P. Cabildo, R.M. Claramunt, O. Mó, M. Yáñez, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 1168–1176.
 - [30] P. Sellers, G. Stridh, S. Sunner, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 250–256.
 - [31] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.F.L.O.M. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 95 (2009) 333–344.
 - [32] P. Jimenez, M.V. Roux, C. Turrion, F. Gomis, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 985–992.
 - [33] L. Infantes, O. Mó, M. Yáñez, M.V. Roux, P. Jiménez, J.Z. Dávalos, M. Temprado, M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, P. Cabildo, R. Claramunt, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 2535–2544.
 - [34] A.R.R.P. Almeida, M.J.S. Monte, *J. Chem Thermodyn.* 44 (2012) 163–168.
 - [35] V.M.F. Morais, Comunicação pessoal (2014).
 - [36] H.L. De Bondt, E. Ragia, N.M. Blaton, O.M. Peeters, C.J. De Ranter, *Acta Cryst.* 49 (1993) 693–695.

-
- [37] J. Elguero, A.R. Katritzky, O.V. Denisko, *Prototropic tautomerism of heterocycles: heteroaromatic tautomerism - General overview and methodology*, Academic Press (2000).
- [38] I. Ségalas, J. Poitras, A. L. Beauchamp, *Acta Cryst.* 48 (1992) 295–298.
- [39] P. Jimenez, J. Laynez, R.M. Claramunt, D. Sanz, J.P. Fayet, M.C. Vertut, J. Catalan, J.L.G. de Paz, G. Pfister-Guillouzo, C. Guimon, R. Flammang, A. Maquestiau, J. Elguero, *New J. Chem.* 13 (1989) 151–156.
- [40] V.M.F. Morais, Comunicação pessoal (2016).
- [41] P. Jimenez, J. Laynez, R.M. Claramunt, D. Sanz, J.P. Fayet, M.C. Vertut, J. Catalan, J.L.G. de Paz, G. Pfister-Guillouzo, C. Guimon, R. Flammang, A. Maquestiau, J. Elguero, *New J. Chem.* 13 (1989) 151–156.
- [42] S.F. Farah, R.A. McClelland, M.R. Peterson, I.G. Csizmadia, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 1666-1671.
- [43] D.B. Adams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1993) 567–571.
- [44] A. Lesar, I. Milošev, *Chem. Phys. Lett.* 483 (2009) 198–203.
- [45] M.H. Palmer, D. Christen, *J. Mol. Struct.* 705 (2004) 177–187.
- [46] M.A.V. Ribeiro da Silva, T.L.P. Galvão, I.M. Rocha, A.Filipa L.O.M. Santos, *J. Chem Thermodyn.* 54 (2012) 330-338.
- [47] T.L.P. Galvão, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (2014).
- [48] M.M. Williams, W.S. McEwan, R.A. Henry, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 261-267.
- [49] M. Faour, T.S. Akasheh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1985) 811-813.
- [50] M.I. Fernández, J.M. Oliva, X.L. Armesto, M. Canle L., J.A. Santaballa, *Chemical Physics Letters* 426 (2006) 290–295.



ANEXOS

Anexos

A1. Constantes de calibração do microcalorímetro Calvet

Nesta secção são apresentados os resultados experimentais detalhados dos ensaios de calibração do microcalorímetro Calvet, a diferentes temperaturas.

Tabela A1.1. Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 406.4$ K, determinada por sublimação do *n*-undecano.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, exp})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, teórico})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $k(T)$ |
|---|-----------------------|----------------------|--|--|--------|
| 1 | 2.669 | 406.33 | 85.42 | 86.89 | 1.0172 |
| 2 | 2.537 | 406.33 | 85.17 | 86.89 | 1.0202 |
| 3 | 3.562 | 406.50 | 86.69 | 86.94 | 1.0029 |
| 4 | 2.832 | 406.46 | 86.08 | 86.93 | 1.0099 |
| 5 | 3.013 | 406.46 | 87.05 | 86.93 | 0.9987 |
| 7 | 2.376 | 406.39 | 86.00 | 86.91 | 1.0106 |
| $\langle k \rangle = 1.0099 \pm 0.0067$ | | | | | |

Tabela A1.2. Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 355.4$ K, determinada por sublimação do naftaleno.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, exp})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, teórico})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $k(T)$ |
|---|-----------------------|----------------------|--|--|--------|
| 1 | 4.679 | 355.48 | 77.16 | 81.10 | 1.0510 |
| 2 | 5.544 | 355.33 | 77.18 | 81.07 | 1.0505 |
| 3 | 3.752 | 355.42 | 76.65 | 81.09 | 1.0580 |
| 4 | 5.137 | 355.48 | 77.54 | 81.10 | 1.0459 |
| 5 | 4.638 | 355.46 | 77.58 | 81.09 | 1.0453 |
| 6 | 4.539 | 355.50 | 76.89 | 81.10 | 1.0547 |
| $\langle k \rangle = 1.0509 \pm 0.0040$ | | | | | |

Tabela A1.3. Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 376.0$ K, determinada por sublimação do naftaleno.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, exp})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, teórico})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $k(T)$ |
|---|-----------------------|----------------------|---|---|--------|
| 1 | 5.255 | 375.85 | 81.59 | 84.49 | 1.0355 |
| 2 | 4.559 | 375.95 | 81.04 | 84.50 | 1.0427 |
| 3 | 4.533 | 375.98 | 82.20 | 84.51 | 1.0281 |
| 4 | 4.321 | 376.07 | 82.25 | 84.52 | 1.0276 |
| 5 | 5.418 | 375.99 | 80.32 | 84.51 | 1.0521 |
| 6 | 3.837 | 376.05 | 81.24 | 84.52 | 1.0404 |
| $\langle k \rangle = 1.0377 \pm 0.0077$ | | | | | |

Tabela A1.4. Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 427.0$ K, determinada por sublimação do antraceno.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, exp})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, teórico})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $k(T)$ |
|--|-----------------------|----------------------|---|---|--------|
| 1 | 3.862 | 426.92 | 121.84 | 131.14 | 1.0763 |
| 2 | 3.404 | 427.04 | 121.12 | 131.17 | 1.0830 |
| 3 | 5.193 | 426.92 | 120.61 | 131.14 | 1.0873 |
| 4 | 4.079 | 427.05 | 121.89 | 131.18 | 1.0762 |
| 5 | 4.154 | 426.83 | 121.53 | 131.12 | 1.0789 |
| 6 | 4.819 | 427.05 | 123.44 | 131.18 | 1.0627 |
| $\langle k(423 \text{ K}) \rangle = 1.0774 \pm 0.0069$ | | | | | |

Tabela A1.5. Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 447.6$ K, determinada por sublimação do antraceno.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, exp})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15 \text{ K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, teórico})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $k(T)$ |
|---|-----------------------|----------------------|---|---|--------|
| 1 | 2.357 | 447.65 | 131.23 | 135.26 | 1.0307 |
| 2 | 2.886 | 447.52 | 132.76 | 135.23 | 1.0186 |
| 3 | 4.234 | 447.68 | 131.03 | 135.27 | 1.0324 |
| 4 | 4.138 | 447.69 | 131.59 | 135.28 | 1.0280 |
| 5 | 3.122 | 447.53 | 131.49 | 135.23 | 1.0284 |
| 6 | 2.330 | 447.55 | 133.66 | 135.24 | 1.0118 |
| $\langle k \rangle = 1.0250 \pm 0.0066$ | | | | | |

Tabela A1.6. Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 482.7$ K, determinada por sublimação do antraceno.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, exp})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, teórico})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $k(T)$ |
|---|-----------------------|----------------------|--|--|--------|
| 1 | 4.584 | 482.7 | 137.20 | 146.79 | 1.0700 |
| 2 | 4.340 | 482.8 | 140.88 | 146.82 | 1.0422 |
| 3 | 4.313 | 482.7 | 139.47 | 146.81 | 1.0526 |
| 4 | 4.276 | 482.8 | 137.72 | 146.82 | 1.0661 |
| 5 | 4.535 | 482.6 | 141.01 | 146.78 | 1.0409 |
| 6 | 3.888 | 482.5 | 137.11 | 146.73 | 1.0701 |
| $\langle k \rangle = 1.0570 \pm 0.0111$ | | | | | |

Tabela A1.7. Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 487.6$ K, determinada por sublimação do antraceno.

| Ensaio | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, exp})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{cr},298.15\text{ K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal, teórico})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $k(T)$ |
|---|-----------------------|----------------------|--|--|--------|
| 1 | 3.568 | 487.62 | 143.84 | 148.26 | 1.0307 |
| 2 | 3.945 | 487.52 | 139.79 | 148.23 | 1.0603 |
| 3 | 4.326 | 487.62 | 140.51 | 148.26 | 1.0552 |
| 4 | 5.037 | 487.53 | 140.15 | 148.23 | 1.0577 |
| 5 | 3.683 | 487.39 | 143.36 | 148.19 | 1.0337 |
| 6 | 4.344 | 487.52 | 140.64 | 148.23 | 1.0539 |
| $\langle k \rangle = 1.0486 \pm 0.0105$ | | | | | |

A2. Capacidades caloríficas molares padrão, a pressão constante, em fase gasosa, dos compostos, para diferentes temperaturas

Tabela A2. Capacidades caloríficas molares padrão, a pressão constante, em fase gasosa, dos compostos, para diferentes temperaturas, determinadas pelos métodos G3 e G3(MP2), usando um fator de escala de 0.8929.

| $\frac{T}{K}$ | $\frac{C_{p,m}^o(g)_{(G3MP2)}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ | $\frac{T}{K}$ | $\frac{C_{p,m}^o(g)_{(G3MP2)}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ |
|------------------------------------|--|-----------------------------|--|
| <u>1-Etil-2-metilindole</u> | | <u>Indole-3-carbaldeído</u> | |
| 200.00 | 131.74 | 200.00 | 103.05 |
| 250.00 | 161.26 | 250.00 | 126.95 |
| 298.15 | 190.75 | 298.15 | 150.16 |
| 300.00 | 191.89 | 300.00 | 151.04 |
| 350.00 | 222.26 | 350.00 | 174.27 |
| 400.00 | 251.25 | 400.00 | 195.93 |
| 450.00 | 278.19 | 450.00 | 215.67 |
| 500.00 | 302.85 | 500.00 | 233.44 |
| 550.00 | 325.26 | 550.00 | 249.33 |
| 600.00 | 345.58 | 600.00 | 263.54 |
| 650.00 | 364.02 | 650.00 | 276.26 |
| 700.00 | 380.78 | 700.00 | 287.68 |
| $\frac{T}{K}$ | $\frac{C_{p,m}^o(g)_{(G3MP2)}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ | $\frac{T}{K}$ | $\frac{C_{p,m}^o(g)_{(G3MP2)}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ |
| <u>1-Metilindole-3-carbaldeído</u> | | <u>Indole-3-etanol</u> | |
| 200.00 | 121.76 | 200.00 | 126.40 |
| 250.00 | 147.10 | 250.00 | 155.04 |
| 298.15 | 172.18 | 298.15 | 183.41 |
| 300.00 | 173.14 | 300.00 | 184.50 |
| 350.00 | 198.79 | 350.00 | 213.38 |
| 400.00 | 223.14 | 400.00 | 240.63 |
| 450.00 | 245.69 | 450.00 | 265.67 |
| 500.00 | 266.25 | 500.00 | 288.34 |
| 550.00 | 284.85 | 550.00 | 308.73 |
| 600.00 | 301.64 | 600.00 | 327.04 |

(continua na página seguinte)

Tabela A2. (continuação)

| $\frac{T}{K}$ | $\frac{C_{p,m}^o(g)_{(G3MP2)}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ | $\frac{T}{K}$ | $\frac{C_{p,m}^o(g)_{(G3MP2)}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ |
|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|
| 650.00 | 316.80 | 650.00 | 343.51 |
| 700.00 | 330.51 | 700.00 | 358.37 |
| $\frac{T}{K}$ | $\frac{C_{p,m}^o(g)_{(G3MP2)}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ | $\frac{T}{K}$ | $\frac{C_{p,m}^o(g)_{(G3)}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ |
| <u>3,5-Diamino-1,2,4-triazole</u> | | <u>4-Nitroimidazole</u> | |
| 200.00 | 81.57 | 200.00 | 72.37 |
| 250.00 | 96.96 | 250.00 | 86.24 |
| 298.15 | 110.86 | 298.15 | 99.91 |
| 300.00 | 111.38 | 300.00 | 100.43 |
| 350.00 | 124.77 | 350.00 | 114.15 |
| 400.00 | 137.04 | 400.00 | 126.94 |
| 450.00 | 148.15 | 450.00 | 138.56 |
| 500.00 | 158.14 | 500.00 | 148.97 |
| 550.00 | 167.07 | 550.00 | 158.24 |
| 600.00 | 175.07 | 600.00 | 166.45 |
| 650.00 | 182.25 | 650.00 | 173.75 |
| 700.00 | 188.72 | 700.00 | 180.03 |
| $\frac{T}{K}$ | $\frac{C_{p,m}^o(g)_{(G3MP2)}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ | $\frac{T}{K}$ | $\frac{C_{p,m}^o(g)_{(G3MP2)}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ |
| <u>4-Amino-4H-1,2,4-triazole</u> | | <u>Ácido indole-3-carboxílico</u> | |
| 200.00 | 59.01 | 200.00 | 112.81 |
| 250.00 | 70.03 | 250.00 | 139.35 |
| 298.15 | 81.34 | 298.15 | 164.72 |
| 300.00 | 81.78 | 300.00 | 165.68 |
| 350.00 | 93.49 | 350.00 | 190.70 |
| 400.00 | 104.63 | 400.00 | 213.76 |
| 450.00 | 114.90 | 450.00 | 234.59 |
| 500.00 | 124.20 | 500.00 | 253.19 |
| 550.00 | 132.54 | 550.00 | 269.71 |
| 600.00 | 140.02 | 600.00 | 284.39 |
| 650.00 | 146.71 | 650.00 | 297.45 |
| 700.00 | 152.73 | 700.00 | 319.62 |

(continua na página seguinte)

Tabela A2. (continuação)

| $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{C_{p,m}^0(\text{g})_{(\text{G3MP2})}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$ | $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{C_{p,m}^0(\text{g})_{(\text{G3MP2})}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$ |
|----------------------|---|----------------------|---|
| <u>Antraceno</u> | | <u>Naftaleno</u> | |
| 200.00 | 118.74 | 200.00 | 85.43 |
| 250.00 | 152.39 | 250.00 | 109.62 |
| 298.15 | 185.57 | 298.15 | 133.88 |
| 300.00 | 186.84 | 300.00 | 134.81 |
| 350.00 | 220.13 | 350.00 | 159.39 |
| 400.00 | 251.10 | 400.00 | 182.34 |
| 450.00 | 279.21 | 450.00 | 203.23 |
| 500.00 | 304.40 | 500.00 | 221.97 |
| 550.00 | 326.87 | 550.00 | 238.70 |
| 600.00 | 346.90 | 600.00 | 253.64 |
| 650.00 | 364.79 | 650.00 | 267.00 |
| 700.00 | 380.83 | 700.00 | 279.00 |
| $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{C_{p,m}^0(\text{g})_{(\text{G3MP2})}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$ | | |
| <u>n-Undecano</u> | | | |
| 200.00 | 200.00 | | |
| 250.00 | 250.00 | | |
| 298.15 | 298.15 | | |
| 300.00 | 300.00 | | |
| 350.00 | 350.00 | | |
| 400.00 | 400.00 | | |
| 450.00 | 450.00 | | |
| 500.00 | 500.00 | | |
| 550.00 | 550.00 | | |
| 600.00 | 600.00 | | |
| 650.00 | 650.00 | | |
| 700.00 | 700.00 | | |

A3. Entalpias calculadas pelos métodos B3LYP, G3 e G3(MP2)

Na tabela A3. estão registados os valores das entalpias absolutas calculadas recorrendo aos métodos B3LYP, G3 e G3(MP2) e os respetivos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, à temperatura de 298.15 K, para todos os compostos estudados neste trabalho e para as espécies auxiliares utilizadas na construção das reações de trabalho.

Tabela A3. Valores de entalpias absolutas calculadas pelos métodos B3LYP, G3 e G3(MP2) e os respetivos valores experimentais de entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, para todos os compostos estudados e para as espécies auxiliares.

| Espécie química | Entalpia Absoluta / E _h | | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|----------------------|------------------------------------|------------------|-----------------------|---|
| | $-H_{\text{B3LYP}}$ | $-H_{\text{G3}}$ | $-H_{\text{G3(MP2)}}$ | |
| Hidrogénio | — | 0.498642 | 0.499478 | 217.998 ± 0.006 ^[1] |
| Carbono | — | 37.825356 | 37.786978 | 716.68 ± 0.45 ^[1] |
| Azoto | — | 54.561982 | 54.522833 | 472.68 ± 0.40 ^[1] |
| Oxigénio | — | 75.028630 | 74.987414 | 249.18 ± 0.10 ^[1] |
| Imidazole | 226.223850 | 226.053128 | 225.863081 | 132.9 ± 0.6 ^[2] |
| 2-Cianoimidazole | 318.491373 | 318.256836 | — | — |
| 4-Cianoimidazole | 318.494984 | 318.260946 | — | — |
| 5-Cianoimidazole | 318.494617 | 318.259918 | — | — |
| 2,4-Dicianoimidazole | 410.757355 | 410.460115 | — | — |
| 2,5-Dicianoimidazole | 410.756584 | 410.458721 | — | — |
| 4,5-Dicianoimidazole | 410.758551 | 410.461437 | — | 425.2 ± 1.4 |
| 2-Nitroimidazole | — | 430.463140 | — | — |
| 4-Nitroimidazole | — | 430.465639 | — | 116.9 ± 2.9 |
| 5-Nitroimidazole | — | 430.465686 | — | — |
| 2-Metilimidazole | — | 265.332344 | 265.104190 | 89.8 ± 1.1 ^[3] |

(continua na página seguinte)

Tabela A3. (continuação)

| Espécie química | Entalpia Absoluta / E _h | | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--------------------------------|------------------------------------|------------------|-----------------------|---|
| | $-H_{\text{B3LYP}}$ | $-H_{\text{G3}}$ | $-H_{\text{G3(MP2)}}$ | |
| 4-Metilimidazole | — | — | 265.102753 | — |
| 2-Etilimidazole | — | 304.600949 | 304.336868 | 68.3 ± 1.3 ^[3] |
| 4-Etilimidazole | — | — | 304.335537 | — |
| 2-Fenilimidazole | — | — | 456.522213 | 223.2 ± 1.9 ^[4] |
| 4-Metil-2-fenilimidazole | — | — | 495.762182 | — |
| 4-Metil-2-fenilimidazole | — | — | 534.995035 | — |
| Indole | — | 363.536508 | 363.198557 | 164.3 ± 1.3 ^[5] |
| 1-Metilindole | — | — | 402.427161 | 155.8 ± 2.8 ^[6] |
| 2-Metilindole | — | — | 402.438639 | 126.4 ± 3.6 ^[6] |
| 3-Metilindole | — | — | 402.436165 | 137.8 ± 3.0 ^[6] |
| 1-Etilindole | — | — | 441.663511 | — |
| 1-Etil-2-metilindole | — | — | 480.903521 | 79.0 ± 3.0 |
| 2-Fenilindole | — | — | 593.856855 | 254.5 ± 3.6 |
| 1-Metil-2-fenilindole | — | — | 633.083758 | 242.1 ± 3.2 |
| 1-Etil-2-fenilindole | — | — | 672.320099 | 218.3 ± 3.2 |
| Indole-2-carboxilato de metilo | — | — | 590.788526 | — |
| Indole-3-carboxilato de metilo | — | — | 590.788385 | -207.6 ± 3.7 |
| Indole-2-carboxilato de etilo | — | — | 630.026507 | -234.3 ± 2.4 |
| Indole-3-carboxilato de etilo | — | — | 630.026214 | — |
| Indole-2-carbadeído | — | — | 476.391747 | — |
| Indole-3-carbadeído | — | — | 476.390339 | 40.0 ± 2.0 ^[7] |
| 1-Metilindole-2-carbadeído | — | — | 515.618046 | — |

(continua na página seguinte)

Tabela A3. (continuação)

| Espécie química | Entalpia Absoluta / E _h | | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|--|------------------------------------|------------------|-----------------------|---|
| | $-H_{\text{B3LYP}}$ | $-H_{\text{G3}}$ | $-H_{\text{G3(MP2)}}$ | |
| 3-Metilindole-2-carbadeído | — | — | 515.629810 | — |
| 1-Metilindole-3-carbadeído | — | — | 515.619939 | 36.4 ± 2.8 |
| 2-Metilindole-3-carbadeído | — | — | 515.630652 | -7.6 ± 2.7 |
| 5-Nitroindole | — | 567.956134 | — | 136.9 ± 2.1 ^[8] |
| Ácido indole-2-carboxílico | — | — | 551.570465 | -220.6 ± 2.0 |
| Ácido indole-2-carboxílico | — | — | 551.570917 | -222.2 ± 3.5 |
| Ácido 1-metilindole-2-carboxílico | — | — | 590.795877 | — |
| Ácido 3-metilindole-2-carboxílico | — | — | 590.808338 | — |
| Ácido 1-metilindole-3-carboxílico | — | — | 590.800529 | -234.1 ± 2.1 |
| Ácido 2-metilindole-3-carboxílico | — | — | 590.811346 | — |
| Indole-2-metanol | — | — | 477.575487 | — |
| Indole-3-metanol | — | — | 477.573248 | — |
| Indole-2-etanol | — | — | 516.814145 | — |
| Indole-3-etanol | — | — | 516.811211 | -48.5 ± 3.5 ^[9] |
| 1,2,4-Triazole | — | — | 241.899077 | 192.7 ± 0.8 |
| 1-Amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | — | — | 297.145521 | — |
| 3-Amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | — | — | 297.187062 | 181.0 ± 1.1 |
| 4-Amino-4 <i>H</i> -1,2,4-triazole | — | — | 297.128755 | — |
| 5-Amino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | — | — | 297.185412 | — |
| 3,5-Diamino-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole | — | — | 352.473717 | 178.9 ± 3.1 |
| Benzeno | 232.224382 | 232.046754 | 231.824304 | 82.9 ± 0.9 ^[10] |
| Cianobenzeno | 324.4954541 | 324.2554050 | — | 218.7 ± 1.5 ^[11] |

(continua na página seguinte)

Tabela A3. (continuação)

| Espécie química | Entalpia Absoluta / E_h | | | $\Delta_f H_m^0(g)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------------------------|---------------------------|------------|----------------|--|
| | $-H_{B3LYP}$ | $-H_{G3}$ | $-H_{G3(MP2)}$ | |
| 1,2-Dicianobenzeno | 416.759090 | 416.457450 | — | 367.5 ± 1.9 ^[12] |
| 1,3-Dicianobenzeno | 416.761960 | 416.459892 | — | 362.7 ± 2.0 ^[12] |
| 1,4-Dicianobenzeno | 416.762590 | 416.460227 | — | 357.1 ± 1.9 ^[12] |
| Nitrobenzeno | — | 436.463315 | — | 65.6 ± 1.6 ^[13] |
| Metilbenzeno | — | 271.321086 | — | 50.1 ± 1.1 ^[10] |
| Etilbenzeno | — | 310.591092 | — | 30.0 ± 1.1 ^[27] |
| Benzenometanol | — | — | 346.199113 | -100.4 ± 1.3 ^[27] |
| Benzaldeído | — | — | 345.012357 | -36.7 ± 2.8 ^[27] |
| Tolueno | — | — | 271.061587 | 50.1 ± 1.1 ^[10] |
| Bifenilo | — | — | 462.480044 | 180.3 ± 3.3 ^[10] |
| 2-Aminobifenilo | — | — | 517.762778 | 184.4 ± 1.1 ^[27] |
| Pirazina | 264.324643 | 264.124468 | — | 203.2 ± 1.3 ^[14] |
| Cianopirazina | 356.5892478 | 356.326721 | — | 356.8 ± 2.0 ^[15] |
| 2,3-Dicianopirazina | 448.847573 | 448.523401 | — | 518.7 ± 3.4 ^[16] |
| Pirrole | 210.160081 | 210.000016 | 209.812649 | 108.3 ± 0.5 ^[17] |
| 2-Cianopirrole | 302.433947 | 302.209889 | — | 237.9 ± 2.1 ^[18] |
| 1-Metilpirrole | — | — | 249.039856 | 103.1 ± 0.5 ^[27] |
| Pirrole-2-carbadeído | — | — | 323.007987 | -31.3 ± 1.8 ^[19] |
| Ácido pirrole-2-carboxílico | — | — | 398.186750 | -286.3 ± 1.7 ^[20] |
| Pirrole-2-carboxilato de metilo | — | — | 437.404485 | -265.1 ± 2.3 ^[21] |
| Pirrole-2-carboxilato de etilo | — | — | 476.642294 | -299.3 ± 2.4 ^[21] |
| Tiofeno | 553.022020 | 552.739417 | — | 115.0 ± 1.0 ^[22] |

(continua na página seguinte)

Tabela A3. (continuação)

| Espécie química | Entalpia Absoluta / E_h | | | $\Delta_f H_m^0(g)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------------------------|---------------------------|------------|----------------|--|
| | $-H_{B3LYP}$ | $-H_{G3}$ | $-H_{G3(MP2)}$ | |
| 2-Cianotiofeno | 645.292002 | 644.945855 | — | 248.0 ± 1.9 ^[23] |
| 3-Cianotiofeno | 645.293047 | 644.947519 | — | 248.6 ± 2.4 ^[23] |
| Tiofeno-2-carbadeído | — | — | 665.482510 | -7.1 ± 1.9 ^[24] |
| Tiofeno-3-carbadeído | — | — | 665.482222 | -7.4 ± 1.9 ^[24] |
| Ácido tiofeno-2-carboxílico | — | — | 740.663372 | -259.2 ± 1.9 ^[25] |
| Ácido tiofeno-3-carboxílico | — | — | 740.663372 | -261.8 ± 1.7 ^[25] |
| Tiofeno-2-carboxilato de metilo | — | — | 779.881068 | -243.6 ± 2.1 ^[26] |
| Tiofeno-2-carboxilato de etilo | — | — | 819.119010 | -300.0 ± 2.6 ^[26] |
| Furano | 230.030973 | 229.855244 | 229.664652 | -34.8 ± 0.7 ^[27] |
| 2-Cianofurano | 322.300157 | 322.060432 | — | 106.8 ± 1.1 ^[28] |
| Furano-2-carbadeído | — | — | 342.853165 | -151.0 ± 4.6 ^[27] |
| Furano-3-carbadeído | — | — | 342.850422 | -151.9 ± 1.1 ^[28] |
| Ácido furano-2-carboxílico | — | — | 418.030835 | -410.3 ± 2.1 ^[29] |
| Ácido furan-3-carboxílico | — | — | 418.032250 | -415.8 ± 1.7 ^[29] |
| 2-Nitrofurano | — | 434.263735 | — | -28.8 ± 2.1 ^[27] |
| Furano-2-metanol | — | — | 344.040858 | -211.8 ± 2.1 ^[27] |
| Piridina | — | — | 247.862299 | 140.2 ^[30] |
| Quinolina | — | — | 401.245757 | 200.52 ^[31] |
| Metano | 40.489581 | 40.453810 | 40.418284 | -74.8 ^[32] |
| Cianometano | 132.755268 | 132.655070 | — | 74.04 ± 0.37 ^[33] |
| Dicianometano | 225.006240 | 224.843977 | — | 266.3 ± 1.0 ^[34] |
| Nitrometano | — | 244.861226 | — | -71.5 ± 0.4 ^[13] |

(continua na página seguinte)

Tabela A3. (continuação)

| Espécie química | Entalpia Absoluta / E _h | | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|---------------------------|------------------------------------|------------------|-----------------------|---|
| | $-H_{\text{B3LYP}}$ | $-H_{\text{G3}}$ | $-H_{\text{G3(MP2)}}$ | |
| Amónia | 56.549262 | 56.503205 | 56.466326 | -45.94 ± 0.35 ^[1] |
| Etano | 79.784804 | 79.718911 | 79.646717 | -84.0 ± 0.4 ^[35] |
| Cianoetano | 172.052635 | 171.923838 | — | 51.46 ^[36] |
| s-Dicianoetano | 264.314592 | 264.123379 | — | 209.7 ± 0.88 ^[37] |
| Nitroetano | — | 284.134502 | — | -102.3 ± 0.6 ^[27] |
| Etileno | 78.567708 | 78.503411 | 78.430763 | 52.47 ^[32] |
| Feniletileno | — | — | 309.085842 | 146.9 ± 1.0 ^[38] |
| Acetileno | — | — | 77.199481 | 226.73 ^[32] |
| Metilamina | 95.833209 | 95.755735 | 95.681769 | -23.5 ^[39] |
| Etilamina | — | — | 134.917509 | -47.5 ± 0.6 ^[27] |
| 3-Metilbenzenamina | — | — | 326.344119 | 61.1 ^[40] |
| N-etil-3-metilbenzenamina | — | — | 404.802586 | 30.5 ± 3.8 ^[41] |
| N-etiletanamina | — | — | 213.376530 | -99.8 ^[42] |
| N,N-dimetil-metilamina | — | — | 174.133223 | -23.7 ± 0.75 ^[43] |
| Dimetilamina | — | — | 134.904741 | -19.0 ± 2.0 ^[43] |
| Dimetilaminometanol | — | — | 249.280330 | -203.6 ± 4.5 ^[27] |
| Anilina | — | 287.368547 | 287.106846 | 87.03 ± 0.88 ^[44] |
| N-etilanilina | — | — | 365.565255 | 56.1 ^[45] |
| 3-Nitroaniline | — | 491.786061 | — | 58.4 ± 1.3 ^[27] |
| Metanimina | 94.625817 | 94.550994 | — | 88.3 ± 0.5 ^[46] |
| Cianeto de hidrogénio | 93.440936 | 93.371960 | — | 135.14 ^[32] |
| Ciclopropano | 117.855692 | 117.763248 | — | 59.3 ± 0.5 ^[27] |

(continua na página seguinte)

Tabela A3. (continuação)

| Espécie química | Entalpia Absoluta / E_h | | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|-------------------------------|---------------------------|------------|----------------|---|
| | $-H_{B3LYP}$ | $-H_{G3}$ | $-H_{G3(MP2)}$ | |
| Cicloexano | — | — | 235.395704 | -123.3 ± 1.3 [27] |
| Cicloexanol | — | — | 310.540278 | -286.2 ± 2.0 [27] |
| Ciano ciclopropano | 210.126725 | 209.971230 | — | 182.7 ± 0.7 [47] |
| Acetaldeído | — | — | 153.594785 | -166.1 ± 0.5 [27] |
| 1-Propanona | — | — | 192.826430 | -188.7 ± 0.75 [48] |
| 1-Feniletanona | — | — | 384.254798 | -86.7 ± 1.7 [49] |
| 1-Fenil-1-propanona | — | — | 423.486234 | -108.7 ± 2.0 [27] |
| Glicina | — | — | 284.038046 | -390.5 ± 4.6 [50] |
| <i>N</i> -fenilglicina | — | — | 514.686204 | -268.7 ± 2.1 [51] |
| Hidrazina | — | — | 111.695401 | 95.35 [32] |
| Fenilhidrazina | — | — | 342.342973 | 202.9 ± 1.2 [52] |
| Isoxazole | — | — | 245.679848 | 82.0 ± 0.6 [53] |
| 3-Fenilisoxazole | — | — | 476.337537 | 139.0 ± 6.3 [49] |
| Carbazole | — | — | 516.588466 | 205.0 ± 3.0 [54] |
| 9-Metil-9 <i>H</i> -carbazole | — | — | 555.817487 | 169.7 ± 2.6 [54] |
| Naftaleno | — | 385.578843 | 385.206062 | 150.3 ± 1.4 [27] |
| 1-Nitronaftaleno | — | 589.989236 | — | 145.0 ± 1.9 [55] |
| Ureia | — | — | 244.963059 | -235.5 ± 1.2 [56] |
| Etilureia | — | — | 303.420098 | -257.5 ± 2.0 [56] |
| Metanol | — | — | 115.547932 | -201.5 ± 0.2 [27] |
| 2-Aminofenol | — | — | 362.255701 | -87.2 ± 1.3 [27] |
| Acetato de metilo | — | — | 267.994778 | -413.3 ± 0.7 [27] |

(continua na página seguinte)

Tabela A3. (continuação)

| Espécie química | Entalpia Absoluta / E _h | | | $\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|------------------|------------------------------------|------------------|-----------------------|---|
| | $-H_{\text{B3LYP}}$ | $-H_{\text{G3}}$ | $-H_{\text{G3(MP2)}}$ | |
| Acetato de etilo | — | — | 307.232389 | -443.6 ± 0.5 ^[27] |
| Ácido acético | — | — | 228.777173 | -432.8 ± 2.5 ^[27] |
| Metoximetano | — | — | 154.766446 | -184.1 ± 0.5 ^[57] |
| Metoxietano | — | — | 194.004453 | -216.4 ± 0.67 ^[57] |

Referências

- [1] J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev, *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere, New York (1989).
- [2] P. Jimenez, M.V. Roux, C. Turrión, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1987) 985–992.
- [3] P. Jimenez, M.V. Roux, C. Turrión, *J. Chem. Thermodyn.* 24 (1992) 1145–1149.
- [4] L. Infantes, O. Mó, M. Yáñez, M.V. Roux, P. Jiménez, J.Z. Dávalos, M. Temprado, M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, P. Cabildo, R. Claramunt, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 2535–2544.
- [5] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.I.T.A. Cabral, J.R.B. Gomes, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 12263–12269.
- [6] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.I.T.A. Cabral, J.R.B. Gomes, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 1193–1198.
- [7] L.M.P.F. Amaral, T.M.T. Carvalho, J.I.T.A. Cabral, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 803–810.
- [8] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.I.T.A. Cabral, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 355–360.
- [9] P. Jimenez, M.V. Roux, C. Turrión, C., *J. Chem. Thermodyn.* 21 (1989) 759–764.
- [10] M.V. Roux, M. Temprado, J.S. Chickos, Y. Nagano, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 37 (2008) 1855–1996.
- [11] F.W. Evans, H.A. Skinner, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 255–259.
- [12] T. Sato-Toshima, M. Sakiyama, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 53(1980):2762–2767.
- [13] S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko, V. Diky, O.V. Dorofeeva, *J. Chem. Thermodyn.* 73 (2014) 163–170.
- [14] S.P. Verevkin, V.N. Emel'yanenko, M.V. Roux, R. Notario, J.S. Chickos, J.F. Liebman, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 3454–3459.
- [15] M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.S. Miranda, C.M.V. Vaz, M.A.R. Matos, W.E. Acree, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 49–53.
- [16] M.S. Miranda, V.M.F. Morais, M.A.R. Matos, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 559–564.
- [17] D.W. Scott, W.T. Berg, I.A. Hossenlopp, W.N. Hubbard, J.F. Messerly, S.S. Todd, D.R. Douslin, J.P. McCullough, G. Waddington, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2263–2270.
- [18] A.F.L.O.M. Santos, M.V.A. Ribeiro da Silva, *J. Chem. Thermodyn.* 48 (2012) 194–200.

-
- [19] A.F.L.O.M. Santos, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 12549–12557.
- [20] A.F.L.O.M. Santos, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 9741–9750.
- [21] A.F.L.O.M. Santos, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 5195–5204.
- [22] W.N. Hubbard, D.W. Scott, F.R. Frow, G.J. Waddington, *Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 5855–5858.
- [23] M.V.A. Ribeiro da Silva, A.F.L.O.M. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 225–231.
- [24] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.F.L.O.M. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 917–923.
- [25] M. Temprado, M.V. Roux, P. Jiménez, J.Z. Dávalos, R. Notario, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 11173–11180.
- [26] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.F.L.O.M. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 926–931.
- [27] J.B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*, vol 1, Thermodynamics Research Center, College Station, TX (1994).
- [28] M.A.V. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 26–29.
- [29] M.V. Roux, M. Temprado, P. Jiménez, J.Z. Dávalos, R. Notario, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 11460–11471.
- [30] W.N. Hubbard, F.R. Frow, G. Waddington, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1326–1328.
- [31] W.V. Steele, D.G. Archer, R.D. Chirico, W.B. Collier, I.A. Hossenlopp, A. Nguyen, N.K. Smith, B.E. Gammon, *J. Chem. Thermodyn.* 20 (1988) 1233–1264.
- [32] M.W. Chase Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9 (1998) 1–1951.
- [33] X. An, M. Mansson, *J. Chem. Thermodyn.* 15 (1983) 287–293.
- [34] H.D. Beckhaus, B. Dogan, J. Pakusch, S. Verevkin, C. Ruechardt, *Chem. Ber.* 123 (1990) 2153–2159.
- [35] J.A. Manion, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (2002) 123–172.
- [36] H.K. Hall Jr., J.H. Baldt, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 140–145.
- [37] N.J. Rapport, E.F. Westrum Jr., J.T.S. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4363–4365.
- [38] E.J. Prosen, F.D. Rossini, *J. Res. NBS* 34 (1945) 59–63.
- [39] J.G. Aston, C.W. Siller, G.H. Messerly, *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 1743–1751.
- [40] J.A. Draeger, *J. Chem. Thermodyn.* 16 (1984) 1067–1073.

-
- [41] M.A.V. Riberio da Silva, M.D.M.C. Riberio da Silva, M. F.B.M. Monteiro, M.L.A.C.N. Gomes, J.S. Chickos, A.P. Smith, J.F. Liebman, *Struct. Chem.* 7 (1996) 367–373.
- [42] M.P. Lemoult, *Ann. Chim. Phys.* 12 (1907) 395–432.
- [43] J. Issoire, C. Long, *Bull. Soc. Chim. France* (1960) 2004–2012.
- [44] W.E. Hatton, D.L. Hildenbrand, G.C. Sinke, D.R. Stull, *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962) 229–231.
- [45] G.N. Vriens, A.G. Hill, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 2732–2735.
- [46] G. Oliveira, J.M.L. Martin, I.K.C. Silwal, J.F. Liebman, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 1297–1305.
- [47] R. Fuchs, J.H. Hallman, M.O. Perlman, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 1832–1835.
- [48] K.B. Wiberg, L.S. Crocker, K.M. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3447–3450.
- [49] J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York (1970) 1–636.
- [50] S.N. Ngauv, R. Sabbah, M. Laffitte, *Thermochim. Acta* 20 (1977) 371–380.
- [51] R. Sabbah, S. Skoulika, *Thermochim. Acta* 36 (1980) 179–187.
- [52] J.B. Pedley, R.D. Naylor, S.P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, New York (1986) 1–792.
- [53] W.V. Steele, R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen, N.K. Smith, I.R. Tasker, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 1269–1284.
- [54] P. Jimenez, M.V. Roux, C. Turrión, *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 721–726.
- [55] M.A.V. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, A.F.L.O.M. Santos, J.R.B. Gomes, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 748–755.
- [56] G. Ya. Kabo, E.A. Miroshnichenko, M.L. Frenkel, A.A. Kozyro, V.V. Simirskii, A.P. Krasulin, V.P. Vorob'eva, Yu.A. Lebedev, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* (1990) 662–667.
- [57] G. Pilcher, A.S. Pell, D.J. Coleman, *Trans. Faraday Soc.* 60 (1964) 499–505.

